



**Universidade Federal de São Paulo**  
**Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade**

# **DESENVOLVIMENTO DE UM FOTOCATALISADOR DE NANOTUBOS DE $\text{TiO}_2$ DECORADOS COM Ru PARA DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE AGROTÓXICO**

**Aluno de Mestrado: Douglas lafrate Castelhana**

**Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Christiane de Arruda Rodrigues**

**Diadema**

**2015**



**Universidade Federal de São Paulo**  
**Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade**

# **DESENVOLVIMENTO DE UM FOTOCATALISADOR DE NANOTUBOS DE $\text{TiO}_2$ DECORADOS COM Ru PARA DEGRADAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE AGROTÓXICO**

**Aluno de Mestrado: Douglas lafrate Castelhana**

**Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Christiane de Arruda Rodrigues**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São Paulo – Campus Diadema, para obtenção do título de Mestre em Ciências. e Tecnologia da Sustentabilidade

**Diadema**

**2015**

Castelhano, Douglas Iafrate  
**DESENVOLVIMENTO DE UM FOTOCATALISADOR DE NANOTUBOS  
DE TiO<sub>2</sub> DECORADOS COM Ru PARA DEGRADAÇÃO  
FOTOELETROQUÍMICA DE AGROTÓXICO – DOUGLAS IAFRATE  
CASTELHANO - Diadema, 2015.**

88 f.

Dissertação de Mestrado do Programa de Ciência e Tecnologia da  
Sustentabilidade  
Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2015.

Profª Dra. Christiane de Arruda Rodrigues

1.Eletroquímica industrial. 2.Fotocatálise heterogênea. 3.Nanotecnologia -  
Nanotubos de titânio. 4.Eletr deposição - Rutênio. 5. Agrotóxicos - Carbedazim  
CDD 660.297

Dedico este trabalho à todos aqueles que, de alguma forma estiveram  
juntos comigo nesta caminhada árdua e frutífera.

## Agradecimentos

Primeiramente à Deus por ter me concedido a oportunidade e a capacidade de chegar até essa etapa.

Ao grupo do LENCA, em especial ao Rafael e a Juliana pela ajuda na realização dos experimentos e pelas sugestões dadas nos momentos de discussões e trocas de ideias.

Ao grupo do LABEE, em especial a Thays e a Prof.<sup>a</sup> Dra. Lúcia Codognoto pelos ensinamentos necessários para o melhor entendimento do trabalho.

À minha orientadora, prof.<sup>a</sup> Dra. Christiane de Arruda Rodrigues, pela paciência e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao LME/LNNano/CNPEM, em especial a Rita Helena Buso Jacon, pelas análises de Microscopia Eletrônica e Varredura.

Ao CIPE-UNIFESP pelas análises de DRX.

À CAPES pela bolsa concedida.

À minha mãe Glória (*in memorian*), ao meu pai Cláudio e ao meu irmão César pelo companheirismo.

## Resumo

Castelhano, D. I. **Desenvolvimento de um fotocatalisador de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  decorados com Ru para degradação fotoeletroquímica de agrotóxico.** 89 pg. Dissertação. Pós Graduação em Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade. Universidade Federal de São Paulo, Diadema.

O Brasil é um dos líderes mundiais na produção e exportação de vários produtos agropecuários. Esse notável desempenho da produção agrícola nacional está diretamente relacionado ao crescimento do mercado de agrotóxicos no Brasil, tornando-o um dos seis maiores consumidores de agrotóxico do mundo. Paralelamente a esse cenário expressivo das indústrias de agrotóxicos na economia nacional, bem como do aumento da produção deste em solo brasileiro, são inúmeros os casos de contaminação ambiental resultantes da irresponsabilidade das empresas fabricantes de agrotóxicos e em decorrência do processo de lixiviação após o uso dos mesmos, por conta da porosidade do solo, atingindo lençóis freáticos, rios e corpos d'água. Dentre os agrotóxicos empregados nas lavouras brasileiras, destaca-se o carbendazim, um fungicida de toxicidade média, classificado como possível carcinógeno em humanos. Diante da crescente demanda do uso de agrotóxicos e a necessidade do desenvolvimento de tecnologias capazes de eliminar esses contaminantes presentes em águas de abastecimento humano, este trabalho estudou a degradação do agrotóxico carbendazim via processo fotocatalítico e fotoeletrocatalítico empregando, como semicondutor, óxidos nanotubulares de  $\text{TiO}_2$ , com e sem modificação com Ru via processo de eletrodeposição. As nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  foram obtidas via processo de anodização em solução aquosa contendo 0,3%(v/v) HF sob uma diferença de potencial de 20 V, durante 2 h com uma rampa de potencial de 2 V  $\text{min}^{-1}$ . Foram obtidos nanotubos com comprimento e diâmetro interno de aproximadamente 330 nm e 90 nm, respectivamente. Em seguida, as nanoestruturas foram tratadas termicamente a 450°C para obtenção da fase cristalina anatase. Estudos voltamétricos foram realizados para elucidar a rota de redução do Ru sobre a superfície de  $\text{TiO}_2$  e selecionar a faixa de potencial para a sua eletrodeposição. Embora o Ru tenha sido eletrodepositado numa faixa de potencial de -0,025 a -0,188 V vs. Ag/AgCl, a deposição a 0,3 mC  $\text{cm}^{-2}$  a -0,100 V resultou num valor de fotocorrente dez vezes maior do que a

comparada com a obtida para os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sem modificação. Análises de espectroscopia de reflectância difusa e ajustes empregando a função de Kubelka-Munk possibilitaram observar uma substancial redução na energia de band gap, de 3,11 eV para o  $\text{TiO}_2$  sem modificação para 1,87 eV para nanotubos modificados com Ru. Essa drástica redução da energia de band gap, torna esse eletrodo um fotocatalisador atrativo para aplicações ambientais pois é possível um maior aproveitamento da luz solar. O desempenho desses eletrodos foram testados na degradação do carbendazim e uma maior redução da concentração do fungicida foi observada empregando o eletrodo de  $\text{TiO}_2$  modificado com Ru via processo fotoeletroquímico, sob radiação de luz UV de 80W, com uma densidade de energia de  $0,808 \text{ W cm}^{-2}$ , e diferença de potencial de 1V, com redução de carga orgânica em torno de 56%.

**Palavras-chaves:** nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , eletrodeposição de Ru, fotocátalise heterogênea, carbendazim, degradação  $\text{TiO}_2$ .

## Abstract

Castelhano, D. I. **Desenvolvimento de um fotocatalisador de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  decorados com Ru para degradação fotoeletroquímica de agrotóxico.** 89 pg. Dissertação. Pós Graduação em Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade. Universidade Federal de São Paulo, Diadema.

Brazil is a world leader in the production and exportation of several agricultural products. This remarkable performance of the national agricultural production is directly related to the growth of the pesticide market in Brazil, making it one of the six largest consumers of pesticides in the world. Parallel to this dramatic scenario of agrochemical industries in the national economy as well as increasing the production of this in Brazil, there are many cases of environmental contamination resulting from the irresponsibility of pesticide manufacturers and due to the leaching process after use of same, due to the porosity of the soil, reaching groundwater, rivers and water bodies. Among the pesticides used in Brazilian crops, there is carbendazim, a fungicide with medium toxicity, classified as a possible carcinogen in humans. Given the growing demand of using pesticides and the need to develop capable technologies to eliminate these contaminants in human drinking water, this manuscript studied the degradation of carbendazim pesticide by photocatalytic and photoelectrocatalytic process using as semiconductor  $\text{TiO}_2$  nanostructured with and without modification with Ru by electrodeposition process.  $\text{TiO}_2$  nanostructures were obtained by anodizing process in aqueous solution containing 0.3% (v/v) HF under a potential difference of 20 V for 2 h with a ramp potential of  $2 \text{ V min}^{-1}$ . Nanotubes were obtained with length and internal diameter of approximately 330 nm and 90 nm, respectively. Then, the nanostructures were heat treated at  $450^\circ\text{C}$  to obtain the anatase phase. Voltammetric studies were conducted to elucidate the Ru reduction route on the  $\text{TiO}_2$  surface and select the potential range for electrodeposition. Although the Ru has been electrodeposited in a potential range of -0.025 to -0.188 V vs. Ag / AgCl, the deposition at  $0.3 \text{ mC cm}^{-2}$  at -0.100 V resulted in a value of photocurrent ten times greater compared to that obtained for the unmodified  $\text{TiO}_2$  nanotubes. By analysis of diffuse reflectance spectroscopy and adjustments using the Kubelka-Munk function it was possible to observe a



substantial reduction in energy band gap from 3.11 eV for  $\text{TiO}_2$  without modification to 1.87 eV for nanotubes modified with Ru. This drastic reduction in band gap energy makes it an attractive photocatalyst electrode for environmental applications using of sunlight. The performance of these electrodes were tested in degradation of carbendazim and a greater reduction in the fungicidal concentration was observed employing the  $\text{TiO}_2$  electrode modified with Ru by photoelectrochemical process under UV light radiation of 80W, with a density of energy of  $0,808 \text{ W cm}^{-2}$  and potential difference of 1V, with reduction of total organic carbon around 56%.

**Key-words:**  $\text{TiO}_2$  nanotubes, electrodeposition of Ru, heterogeneous photocatalysis, carbendazim,  $\text{TiO}_2$  decoration.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1</b> – Fórmula estrutural do Carbendazim.....	3
<b>Figura 1.2</b> - Esquema da Fotocatálise Heterogênea do semicondutor $\text{TiO}_2$ , ilustrando a formação do radical hidroxila.....	11
<b>Figura 1.3</b> - (a) desenho esquemático da célula eletroquímica; (b) etapas de formação das estruturas nanotubulares: (1) crescimento de uma camada de óxido compacta na superfície da placa de metal, (2) Dissolução do óxido na interface óxido/eletrólito na presença de $\text{F}^-$ formando pequenos poros ( <i>pits</i> ). (3) Dissolução do metal, ou óxido, pelo eletrólito ácido contendo HF. (4) nanotubos completamente desenvolvidos com uma vista de topo (adaptado de GRIMES <i>et.al.</i> 2006 e BERGER, <i>et al.</i> 2010).....	15
<b>Figura 3.1</b> - Sistema de Anodização composto por: (1) computador HP TS-H653R; (2) potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 N da AUTOLAB; (3) multiplicador de voltagem, e (4) célula eletroquímica. Destaque: Célula eletroquímica confeccionada em acrílico com os eletrodos de Ti (anodo) e platina(catodo).....	25
<b>Figura 3.2</b> - (A) Forno mufla, marca EDG, modelo 3000;(B) DRX D8 Advance, da marca Bruker.....	26
<b>Figura 3.3</b> - Sistema de Eletrodeposição do Ru composto por: (1) computador HP TS-H653R; (2) potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 N da AUTOLAB e (3) Célula eletroquímica. Destaque: Célula eletroquímica de três eletrodos.....	27
<b>Figura 3.4</b> - <b>A.</b> Sistema de Fotocorrente composto por: (1) computador HP TS-H653R; (2) potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 N da AUTOLAB e (3) Célula eletroquímica com três eletrodos ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 3 M, Platina e $\text{TiO}_2$ nanotubular) e lâmpada UV 80 W. Destaque: Célula eletroquímica de 3 eletrodos com a lâmpada UV de 80 W. <b>B.</b> Esquema representativo da célula usada no ensaio.....	29
<b>Figura 3.5</b> - <b>A.</b> Aparato experimental para os ensaios de Fotólise, Fotocatálise e Fotoeletrocatalise. Destaque: Célula eletroquímica usada nos ensaios de destruição do fungicida. <b>B.</b> Esquema da célula usada nos ensaios.....	30

**Figura 3.6 – A.** Espectrofotômetro usado para a obtenção das medidas de absorbância; **B.** Analizador de COT, da marca Shimadzu, modelo V-CPN.....31

**Figura 4.1** - Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG) das amostras de Ti puro confeccionadas via processo de anodização, em solução aquosa de HF 0,3% (v/v) durante 2 horas, a potencial constante de 20 V, em diferentes aumentos. Destaque comprimento dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .....32

**Figura 4.2 –** Micrografias dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (A) antes e (B) após o tratamento térmico em forno mufla sob atmosfera de ar, a temperatura de 450°C, durante 2,5 h.....33

**Figura 4.3** - Difrátogramas de Raios-X das amostras Ti puro revestidas com uma camada de óxido nanotubular com e sem tratamento térmico a 450°C durante 2,5 horas e resfriamento lento.....34

**Figura 4.4** - Voltametria Cíclica empregando solução de ácido sulfúrico 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , (A) na ausência e (B) na presença de 0,02 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{RuCl}_3$ , numa célula eletrolítica contendo um eletrodo de trabalho de Ti revestido com uma camada de  $\text{TiO}_2$  compacta e um contra eletrodo de Platina.....36

**Figura 4.5** - Destaque da voltametria cíclica da Figura 4.4-B nos potenciais de (A) redução e (B) oxidação.....37

**Figura 4.6** - Curvas voltamétricas obtidas em Ti revestido com uma camada de óxido compacta e uma estrutura nanotubular. Solução de ácido sulfúrico 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  com 0,02 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{RuCl}_3$ .....39

**Figura 4.7** - Gráfico  $\ln \frac{I_{lim}}{I - I_{lim}}$  em relação ao potencial aplicado para (A) o primeiro e (B) segundo patamar de redução do gráfico da Figura 4.6, empregando  $\text{TiO}_2$  nanotubular.....42

**Figura 4.8** - Micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras modificadas com Ru nos valores de potencial de redução identificados nas imagens, referentes ao primeiro patamar de redução. Tempo de eletrodeposição de 30 minutos.....44

**Figura 4.9** - Micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras modificadas com Ru nos valores de potencial de redução identificados nas imagens, referentes ao segundo patamar de redução. Tempo de eletrodeposição de 30 minutos.....45

**Figura 4.10** – Difratomogramas das amostras modificadas com Ru nos potenciais identificados na Figura e comparativo do TiO<sub>2</sub> nanotubular sem a modificação com Ru.....47

**Figura 4.11** - (A) Curva da fotocorrente em função do potencial durante a varredura linear para amostras modificadas com Ru, representadas pelos potenciais de eletrodeposição durante 30 minutos, e o comparativo sem luz e sem a modificação com Ru. (B) Comportamento da fotocorrente em função do potencial de eletrodeposição no potencial de 1V. Solução: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 2. Temperatura: 25°C. Velocidade de varredura: 10 mV s<sup>-1</sup>. Área geométrica do eletrodo: 0,282 cm<sup>2</sup>..... 49

**Figura 4.12** - Resposta voltamétrica dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> em função da quantidade de Ru, representado pelo potencial de eletrodeposição, durante a oxidação do formiato de sódio, e o comparativo sem luz e sem a modificação com Ru. Solução: HCOONa 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Temperatura: 25°C.....50

**Figura 4.13** - (A) Espectro de Absorção em função do comprimento de onda obtido pela análise de reflectância difusa dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> sem decoração e TiO<sub>2</sub> decorado com Ru sob o potencial de -0,100V vs. Ag/AgCl. (B) Gráfico de Tauc para o cálculo da energia de *band gap* para ambos os materiais.....53

**Figura 4.14** - Espectros de Uv-Vis da solução aquosa de carbendazim em ordem decrescente dos valores de absorbância em  $\lambda = 281$  nm, correspondente as seguintes concentrações: 20 ppm, 16 ppm, 12 ppm, 8 ppm, 4 ppm, 1 ppm e 0 ppm.....55

**Figura 4.15** - Curva de concentração do Carbendazim em função da absorbância no comprimento de onda 281 nm.....55

**Figura 4.16** – Gráfico da Absorbância Normalizada em  $\lambda = 281$  nm durante os três tipos de tratamentos (fotólise, fotocatálise e fotoeletrocatalise) investigados para a degradação do carbendazim. Concentração inicial do carbendazim

0,0001 mol L<sup>-1</sup>. Solução: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,0. Volume da solução: 40 mL. Irradiação UV de 80W.....57

**Figura 4.17** - Gráfico da Absorbância Normalizada em  $\lambda = 276$  nm durante os três tipos de tratamentos (fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise) investigados para a degradação do carbendazim. Concentração inicial do carbendazim: 0,0001 mol L<sup>-1</sup>. Solução: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,0. Volume da solução: 40 mL. Irradiação UV de 80W.....58

**Figura 4.18** – Comparação da queda da absorbância do comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 281 nm em relação ao tempo inicial. Concentração inicial do carbendazim: 0,0001 mol L<sup>-1</sup>. Solução: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, pH 3,0. Volume da solução: 40 mL. Irradiação UV de 80W.....59

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Categorias de perigo de toxicidade aguda e estimativas da toxicidade aguda (ETA) que definem as respectivas categorias.....	4
<b>Tabela 2</b> - Porcentagem de dispersão do Ru referente ao patamar 1.....	43
<b>Tabela 3</b> - Porcentagem de dispersão do Ru referente ao patamar 2.....	44
<b>Tabela 4</b> – Redução da porcentagem de redução de COT após 4 horas de tratamento.....	59

## Lista de siglas

5,6-HOBC-N-óxido - 5,6-hidroxi-2-benzimidazole-carbamato-N-óxido

5-HBC - 5-hidroxi-2-benzimidazole-carbamato

5-HBC-S - 2-metoxicarbonil-amino-1H-benzimidazol-5-il-(sulfato de hidrogênio)

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CBZ - Carbendazim

CLAE - cromatografia líquida de alta eficiência

CLAP - cromatografia líquida de alta performance

COT – Carbono Orgânico Total

DL50 – Dose Letal 50

DRS - espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis

DRX – Difração de Raios X

$E^0$  – Potencial de Equilíbrio

*E<sub>bg</sub>* – Energia de *band gap*

BDD – Eletrodo de Diamante Dopado com Boro

*EPA - U.S. Environmental Protection Agency*

*FDA - Food and Drug Administration*

FH – Fotocatálise Heterogênea

FISPQ - Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos

MBC - metil-2-benzimidazole-carbamato

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV-FEG - Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução

POA – Processos Oxidativos Avançados

UV-Vis – Ultravioleta Visível

WDS – Espectroscopia de onda dispersiva



## Sumário

<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Os agrotóxicos.....	2
1.1.1 Carbendazim (benzimidazólico metil-2-benzimidazole-carbamato (MBC)).....	3
1.2 Resíduos de agrotóxicos nas águas de abastecimento humano.....	6
1.3 Processos de tratamento de efluentes orgânicos.....	9
1.4 Formação de estruturas nanotubulares de $\text{TiO}_2$ via processo de anodização.....	12
1.5. Modificação dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ .....	16
<b>2. Objetivos .....</b>	<b>23</b>
<b>3. Materiais e Métodos.....</b>	<b>24</b>
3.1 Preparo das amostras de Ti.....	24
3.2 Obtenção, caracterização e otimização dos nanotubos via processo de anodização.....	24
3.3 Tratamento térmico dos óxidos nanoestruturados à 450°C em forno mufla sob atmosfera de ar.....	25
3.4 Modificação dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ com metal Rutênio.....	26
3.5 Estudo de fotoatividade.....	28
3.6 Degradação do fungicida Carbendazim empregando nanotubos de $\text{TiO}_2$ , com e sem a modificação com Ru.....	29
<b>4. Resultados e Discussão.....</b>	<b>32</b>
4.1 Obtenção e caracterização dos nanotubos via processo de anodização.....	32
4.2 Tratamento térmico dos óxidos nanoestruturados sob atmosfera de ar.....	33
4.3 Modificação da camada nanotubular de $\text{TiO}_2$ com Ru.....	34
4.3.1 Estudo Voltamétrico do Ti revestido com uma camada compacta de óxido.....	35
4.3.2 Estudo Voltamétrico do Ti revestido com uma camada de óxido nanotubular.....	38

4.3.3 Cálculo do número de elétrons trocados nos patamares de eletrodeposição de Ru.....	40
4.3.4 Eletrodeposição de Ru sobre nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	43
4.3.5 Fotoatividade dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> -Ru.....	48
4.3.6 Propriedades Fotoquímicas dos nanotubos de TiO <sub>2</sub> e TiO <sub>2</sub> modificado com Ru.....	50
4.4 Degradação do agrotóxico carbendazim empregando nanotubos de TiO <sub>2</sub> , com e sem a modificação com Ru.....	54
<b>5. Conclusões.....</b>	<b>61</b>
<b>6. Considerações Finais.....</b>	<b>62</b>
<b>7. Referências.....</b>	<b>63</b>
<b>Apêndice A</b> - Espectros nos diferentes tempos de amostragem durante o ensaio de Fotólise. Concentração inicial do carbendazim: 0,0001 mol L <sup>-1</sup> . Solução: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3,0. Volume da solução: 40 mL. Irradiação UV de 80W .....	
	69
<b>Apêndice B</b> - Espectros nos diferentes tempos de amostragem durante o ensaio de Fotocatálise (A) e Fotoeletrocatalise (B) empregando o eletrodo de TiO <sub>2</sub> modificado sem Ru. Concentração inicial do carbendazim: 0,0001 mol L <sup>-1</sup> . Solução: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3,0. Volume da solução: 40 mL. Irradiação UV de 80W. Potencial externo: 1V.....	
	70
<b>Apêndice C</b> - Espectros nos diferentes tempos de amostragem durante o ensaio de Fotocatálise (A) e Fotoeletrocatalise (B) empregando o eletrodo de TiO <sub>2</sub> modificado com Ru. Concentração inicial do carbendazim: 0,0001 mol L <sup>-1</sup> . Solução: Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH 3,0. Volume da solução: 40 mL. Irradiação UV de 80W. Potencial externo: 1V.....	
	71

## 1. Introdução

Desde as últimas décadas do século passado, a sociedade tem adquirido uma conscientização crescente a respeito dos problemas ambientais e seus efeitos para a qualidade de vida, desta e das futuras gerações. Apesar disso, a integridade de vários ecossistemas vem sendo afetada, de maneira preocupante, por uma série de atividades antropogênicas, levando a um risco de degradação irreversível do meio ambiente (MAHMOUD; FREIRE, 2006).

Com a evolução dos processos industriais e o consequente surgimento de inúmeros produtos que rapidamente se tornaram de primeira necessidade, a atividade industrial adquiriu um caráter essencial na sociedade contemporânea. Embora a sua importância seja indiscutível, a atividade industrial costuma ser responsabilizada, e muitas vezes com justa razão, pelo fenômeno de contaminação ambiental, graças a dois fatores de extrema importância: a) o acúmulo de matérias primas e insumos, que envolve sérios riscos de contaminação por transporte e disposição inadequada; e b) ineficiência dos processos de conversão, o que necessariamente implica a geração de resíduos (FREIRE *et al.* 2000). Aliado ao crescimento populacional e industrial ocorreu também o desenvolvimento no setor agrícola, principalmente no Brasil, impulsionado pela necessidade de gerar alimentos, e pelo setor de insumos energéticos.

O Brasil é um dos líderes mundiais na produção e exportação de vários produtos agropecuários. É o primeiro produtor e exportador de café, com um parque cafeeiro estimado em 2,3 milhões de hectares, distribuídos em 15 estados brasileiros, acompanhado pela produção de suco de laranja, açúcar e etanol de cana-de-açúcar. Responsável por mais da metade do açúcar comercializado no mundo, o Brasil deve alcançar taxa média de aumento da produção de 3,25%, até 2018/19, e colher 47,34 milhões de toneladas do produto, o que corresponde a um acréscimo de 14,6 milhões de toneladas em relação ao período 2007/2008, enquanto para as exportações, o volume previsto para 2019 é de 32,6 milhões de toneladas (MAPA, 2012). O etanol produzido, a partir da cana-de-açúcar, também conta com projeções positivas para os próximos anos (mais que o dobro de 2008), em virtude principalmente, ao crescimento do consumo interno, projetado em 50 bilhões de litros (MAPA,

2012). Não obstante, o setor da citricultura, altamente organizado e competitivo, é uma das mais destacadas agroindústrias brasileiras, responsável por 60% da produção mundial de suco de laranja (MAPA, 2012). Da laranja, além do suco, são extraídos óleos essenciais e líquidos aromáticos. O bagaço de citros, com alto teor energético, é um subproduto industrial de expressivo valor econômico, para alimentação animal, sobretudo para ruminantes e, em especial, a vaca de leite.

Esse notável desempenho do comportamento da produção agrícola nacional está diretamente relacionado ao crescimento do mercado de agrotóxicos no Brasil, com crescimento significativo entre 1977 e 2006, e uma expansão do consumo de agrotóxicos em média de 10% ao ano nesse período, de forma que o Brasil esteve entre os seis maiores consumidores de agrotóxico do mundo (TERRA, 2008). No caso dos pesticidas, em 2010, o seu uso no Brasil aumentou 190% com relação ao ano anterior, enquanto no resto do mundo o mercado se expandiu 93%. Os agricultores brasileiros usam a cada ano cerca de um bilhão de litros de pesticidas, o que representa cinco litros por habitante (ABRASCO, 2012). Correlaciona-se também a esse aumento do uso dos pesticidas a expansão dos cultivos transgênicos, principalmente da soja transgênica, considerado o produto que exige maior uso de pesticidas (ABRASCO, 2012).

### **1.1 Os agrotóxicos**

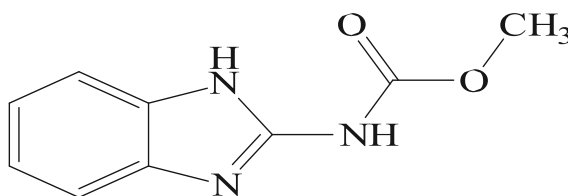
Segundo a Lei no 7.802, o termo agrotóxico e afins é definido como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso no setor de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (EMBRAPA, 2010).

Há muitas formas de classificar os agrotóxicos, entre elas a finalidade de uso, definida pelo poder de ação do ingrediente ativo sobre organismos-alvos, como

aficida, ovicida, larvicida, raticida, formicida, acaricida, inseticida, herbicida, fungicida entre outros. Dessas classes, destacam-se três: os herbicidas, inseticidas e fungicidas, representando cerca de 95% do consumo mundial de agrotóxicos (AGROW, 2007). Dentre os fungicidas mais aplicados nas culturas brasileiras, destaca-se o Carbendazim.

### 1.1.1 Carbendazim (benzimidazólico metil-2-benzimidazole-carbamato (MBC))

O fungicida benzimidazólico metil-2-benzimidazole-carbamato (MBC), fórmula molecular  $C_9H_9N_3O_2$ , conhecido popularmente como carbendazim (SILVA, BARROS & PAVÃO, 2014), é um fungicida sistêmico, de translocação ascendente, com ação protetora e curativa, de amplo espectro. Possui rápida absorção através de raízes e tecidos verdes e o seu mecanismo de ação caracteriza em atuar na inibição de tubos germinativos, formação de apressórios (estrutura de fixação da ordem *Puccinales*) e crescimento de micélios. É indicado para aplicação por pulverização nas seguintes culturas: algodão, citros, feijão, soja e trigo e também no tratamento de sementes de algodão, feijão, milho e soja. Pertence ao grupo químico dos benzimidazóis, e é utilizado no tratamento das seguintes doenças: [Antracnose](#) (*Colletotrichum lindemuthianum* / *Colletotrichum truncatum*); [Crestamento-foliar](#) (*Cercospora kikuchii*); [Fungo de armazenamento](#) (*Penicillium spp* \*); [Fusariose](#) (*Fusarium graminearum* / *Fusarium oxysporum f.sp. vasinfectum*); dentre outras doenças (NORTOX, 2014). A Figura 1.1 mostra a formula estrutural do carbendazim, onde verifica-se a presença de um anel aromático e um grupo amina, regiões que são atribuídas os comprimentos de onda na região de 275 a 281 nm.



**Figura 1.1:** Fórmula estrutural do carbendazim.

Segundo a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) desse fungicida, sua Toxicidade aguda oral e dérmica enquadram-se na categoria 5, detalhada na Tabela 1, e perigoso ao meio aquático (NORTOX,

2014). Entretanto, segundo a “*Food and Drug Administration (FDA)*”, agência norte-americana responsável pela fiscalização de alimentos e medicamentos, o consumo do fungicida está associado a um aumento no risco de tumores de fígado e, por essa razão, a substância é proibida no país. Segundo as especificações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e da *U.S. Environmental Protection Agency (EPA)*, o carbendazim é um fungicida de classe toxicológica III, considerado de toxicidade média. A DL50, quantidade necessária para matar metade de uma população em teste, para o carbendazim em ratos administrado por via oral é de 6400 mg kg<sup>-1</sup> por peso do animal. Em conformidade com a tabela toxicológica da EPA, o MBC é considerado do grupo C, classificado como possível carcinógeno em humanos. Pesquisas experimentais relatam a formação de neoplasias hepatocelulares em fêmeas de camundongos e a indução da atividade tumoral em células do ovário humano (SILVA, BARROS & PAVÃO, 2014).

**Tabela 1:** Categorias de perigo de toxicidade aguda e estimativas da toxicidade aguda (ETA) que definem as respectivas categorias

Via de exposição	Categoria 1	Categoria 2	Categoria 3	Categoria 4	Categoria 5
Oral (mg/Kg de peso corporal)	< 5	5 - 50	5 – 300	300 – 2.000	2.000 – 5.000
Cutânea (mg/Kg de peso corporal)	< 50	50 – 200	200 – 1.000	1.000 – 2.000	2.000 – 5.000
Gases (ppmV)	< 100	100 – 500	500 – 2.500	2.500 – 20.000	> 20.000
Vapores (mg/L)	< 0,5	0,5 – 2,0	2,0 – 10,0	10,0 – 20,0	> 20,0
Pós e névoas (mg/L)	< 0,05	0,05 – 0,5	0,5 – 1,0	1,0 – 5,0	> 5,0

ppmV: partes por milhão de volume

Fonte: [http://www.bvsde.paho.org/cursode/p/modulos/modulo\\_1.7.pdf](http://www.bvsde.paho.org/cursode/p/modulos/modulo_1.7.pdf) 28/02/2014

A rota metabólica do MBC já foi estudada em diversas espécies de animais, tais como: galinhas, ratos, camundongos, coelhos, cachorros, ovelhas, vacas, e em plantas e solos. Estudos com ratos revelam que o MBC é bem absorvido quando administrados por via oral cerca de 80 a 85%, sendo posteriormente metabolizado em diversos compostos dentro do organismo. Durante o processo

metabólico do carbendazim em ratos, a principal reação química que ocorre é a hidroxilação, fornecendo como principais metabólitos: o 5-hidroxi-2-benzimidazole-carbamato (5-HBC) encontrado na urina e fezes de ratos machos; o 2-metoxycarbonil-amino-1H-benzimidazol-5-il-(sulfato de hidrogênio) (5-HBC-S); e o 5,6-hidroxi-2-benzimidazole-carbamato-N-óxido (5,6-HOBC-N-óxido) encontrado nas excretas de ratos fêmeas, principalmente na forma glucuronizada (SILVA, BARROS & PAVÃO, 2014).

Em estudos com animais expostos ao carbendazim, os principais efeitos observados em altas doses por tempo prolongado foram alterações da fertilidade em ratos machos em doses de 200 mg/kg caracterizada por uma diminuição dos espermatozoides no epidídimo, além de perturbações da espermatogênese. Estes efeitos não foram observados com doses de 50 mg/kg. Em caso de exposição a altas doses por tempo prolongado, pode causar hepatotoxicidade ou leve dermatite alérgica (NORTOX, 2014).

Estudos de identificação deste fungicida, empregando um eletrodo de diamante dopado com Boro (DDB) realizado por França *et al.* (2012), demonstraram, através de voltamogramas cíclicos que o Carbendazim apresenta um pico de oxidação irreversível em 1,1 V vs. Ag/AgCl em pH 3,5, revelando um processo irreversível controlado por difusão. Outras formas de quantificação e identificação deste fungicida envolvem técnicas mais sensíveis como cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (POURREZA, RASTEGARZADEH & LARKI, 2014) e cromatografia gasosa, além de existirem estudos utilizando outros tipos de sensores eletroquímicos, como o óxido de grafeno reduzido e biosensores, como anticorpos policlonais que reconhecem o carbendazim (THOMAS *et al.* 1995). Uma particularidade desses estudos é que utilizam solvente orgânico para a solubilização desse fungicida. A técnica de UV-Vis também é empregada para o monitoramento da quantidade de carbendazim, além de ser mais simples e mais barata quando comparada com outras técnicas como o CLAE e a cromatografia gasosa (THOMAS *et al.* 1995).

Em solução aquosa o carbendazim absorve luz na faixa de 200 a 300 nm. É uma molécula completamente estável na presença de UV, com emissão de uma baixa intensidade do quantum de fluorescência. O rendimento da fototransformação do carbendazim foi determinado como  $2,3 \times 10^{-3}$  em pH 8,4.

Um efeito significativo da oxigenação foi observado, levando a um aumento do quantum quando a concentração de oxigênio aumenta. Por outro lado, a adição de íons bicarbonato na solução irradiada diminui a eficiência do processo da fototransformação. Aminobenzimidazol é o único produto de degradação que mantém a estrutura do ciclo benzimidazol e pode ser formado pelo processo de foto-hidrólise. O outro produto de degradação pode ser formado após uma foto injeção de um elétron da estrutura do benzimidazol, levando a uma quebra na estrutura de imidazol (MAZELLIER; LEROY & LEGUBE, 2002).

## **1.2 Resíduos de agrotóxicos nas águas de abastecimento humano**

Nas áreas rurais, pesticidas e herbicidas aplicados no solo podem vir a atingir os poços de água potável. O herbicida atrazina, moderadamente solúvel em água, é um contaminante comum dos suprimentos das águas de poços e dos aquíferos. Além disso, os poços em áreas agrícolas geralmente possuem elevados níveis de íon nitrato, resultante da lixiviação de fertilizantes. Estudos realizados, por Marinho, em 2009, na região da Chapada do Apodi, Ceará, demonstrou que a água das caixas d'águas públicas, que armazenam a água para ser canalizada para as residências, e em poços profundos, apresentavam de 5 a 12 agrotóxicos diferentes numa mesma amostra de água coletada (MARINHO, 2010).

Outra preocupação são com relação ao uso das águas dos aquíferos Jandaíra, localizado sob parte do Ceará e do Rio Grande do Norte, e do aquífero Guarani, uma das maiores reservas de água doce do mundo, com cerca de 70% da área ocupada no subsolo centro-sudoeste do Brasil e o restante distribuído entre o [nordeste](#) da [Argentina](#), [noroeste](#) do [Uruguai](#) e [sudeste](#) do [Paraguai](#), e que já apresentam indícios de contaminação por substâncias tóxicas (COGERH, 2009).

Estudos recentes realizados pela Companhia de Gestão de Recursos Hídricos do Ceará, em 73 poços artesianos do município de Quixeré – CE (localizado sobre o aquífero Apodi), identificaram a presença, em 6 deles, de resíduos de agrotóxicos, empregados na produção de banana e abacaxi (plantações predominantes na região). Esses dados alarmantes são de grande preocupação, considerando-se a extensão do aquífero e o volume de água nele



contido. São águas a mais de 100 metros abaixo da terra e que já estão contaminadas (COGERH, 2009).

Situação semelhante ocorreu na cidade de Ribeirão Preto, onde estudos de pesquisa da qualidade da água dos rios da região revelaram a presença dos herbicidas diuron e hexazinona, utilizados na cultura da cana-de-açúcar, em várias amostras da água do rio Pardo, considerado uma potencial fonte de água potável. O estudo apontou ainda que as águas do Aquífero Guarani também estão sendo contaminadas com esses agrotóxicos. Embora as concentrações desses produtos presentes nas amostras dos poços do Daerp (Departamento de Água e Esgoto de Ribeirão Preto), estejam abaixo do índice considerado perigoso ao consumo humano na Europa (0,5 miligrama por litro), uma preocupação vem se instalando na região com a possibilidade de uma contaminação ainda maior, o que não está difícil de ocorrer nos próximos anos, de acordo com a evolução e crescimento do uso e produção de agrotóxicos no Brasil. Vale salientar também que segundo a pesquisa, as substâncias não foram eliminadas em um simulador de estação de tratamento de esgoto, para um posterior uso de consumo humano (FOLHA DE SÃO PAULO, 2011).

Uma das possíveis razões da contaminação das águas desses aquíferos e rios é a lixiviação dos agrotóxicos por conta da porosidade do solo, atingindo lençóis freáticos e a migração dessas substâncias para os rios e outros corpos d'água próximos, através da ação da chuva, atingindo a plantação tratada quimicamente, transportando a fração livre presente no local.

A Portaria 518 do Ministério da Saúde (Disponível em: <http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>), publicada em março de 2004, estabelece, em seu Art. 14, uma lista de substâncias químicas que representam riscos para a saúde e os limites máximos de resíduos permitidos na água potável. No entanto, nada se sabe a respeito do monitoramento sobre resíduos de venenos agrícolas na água potável por parte das prefeituras ou companhias de abastecimento de água. Normalmente só são realizadas e apresentadas as análises biológicas e físico-químicas da água para consumo.

Para se caracterizar os riscos para a saúde humana com respeito à potabilidade da água para consumo, pode-se usar o padrão geral de qualidade

de água para consumo humano da Comunidade Européia, que é de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para cada agrotóxico e de  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  para o conjunto de agrotóxicos encontrados. Outro indicador de risco pode ser o valor máximo permitido específico para alguns agrotóxicos segundo a Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (EMBRAPA, 2015,). O carbendazim apresenta solubilidade de  $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ , fazendo com que ele seja mais comumente encontrado em matrizes do sedimento. No estudo feito por Ribeiro *et al.* (2013), foram evidenciadas altas concentrações de carbendazim em água superficial nos meses de outubro e dezembro de 2010 na nascente do rio São Lourenço, no Município de Campo Verde, no Estado do Mato Grosso, atribuídas ao seu tempo de meia-vida em água ( $3,5 \times 10^2$  dias), o que o torna susceptível a ser transportado pela ação da força da água da chuva ou irrigação, via escoamento superficial no solo.

Embora não haja registro de contaminação de águas na região do Estado de São Paulo com o fungicida carbendazim, há indícios de que isso seja possível devido à presença deste contaminante em frutas cultivadas nessa região. Em 28 de dezembro de 2011, uma engarrafadora americana realizou testes de rotina para resíduos de pesticidas no suco de laranja e encontrou traços de carbendazim. Como não havia uma tolerância prevista em regulamento, o FDA (Agência de Controle de Drogas e Alimentos Americana) passou a analisar os sucos importados e a recusar lotes cuja amostra apresentasse residual acima de 10 ppb (micrograma por kg). Desde então, lotes de suco de laranja brasileiro e de outras origens tem sido rejeitados, não podendo entrar no país. Segundo a Agencia Ambiental Americana (EPA), o carbendazim em baixos níveis não oferece risco à saúde, tanto que há limites de resíduos de carbendazim para outras culturas nos EUA, tais como uva e maçã. Diante disso, o FDA não considerou necessário fazer nenhum recall do produto em comercialização, atitude que seria tomada imediatamente caso houvesse comprometimento da segurança do alimento. Os limites permitidos de resíduo de carbendazim em suco de laranja diferem para cada mercado internacional. A recomendação do Codex Alimentarius é de  $1 \text{ mg/kg}$ , sendo que no Brasil o limite é  $5 \text{ mg/kg}$  e há outros valores para outros mercados:  $0,2 \text{ mg/kg}$  (União Européia),  $10 \text{ mg/kg}$  (Canadá),  $3 \text{ mg/kg}$  (Japão) (FOOD SAFETY, 2015, acesso em: 28/09/2015).

Baseados em informações preliminares do FDA, a EPA avaliou riscos residuais de 10, 50 e 80 ppb no suco de laranja, para caracterizar a faixa de

risco de exposição. Entretanto, como não foi reportado nenhum resíduo acima de 35 ppb, sendo esse valor considerado como limite máximo detectado em alimentos e o valor de 10 ppb como o permitido (EPA, 2015. Acesso em: 30/09/2015).

### 1.3 Processos de tratamento de efluentes orgânicos

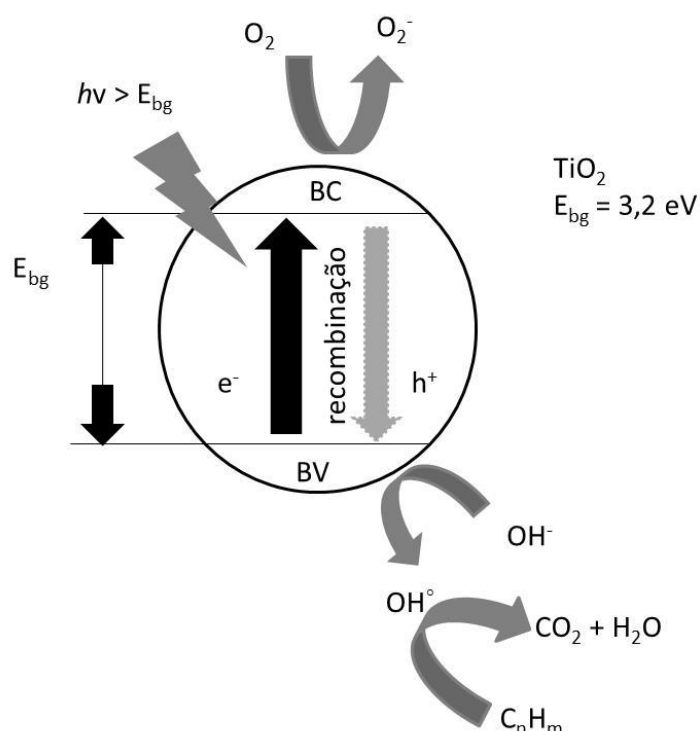
Em termos gerais, os efluentes aquosos contendo compostos orgânicos podem ser tratados por oxidação química, digestão biológica ou incineração térmica, sendo esta última mais indicada para resíduos sólidos. Agrotóxicos, solventes orgânicos, olefinas, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, tensoativos e hidrocarbonetos policlorados são oxidados por hipoclorito de sódio, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio ou ozonização para completa mineralização ou, na maioria dos casos, para transformar-se em produtos com maior grau de biodegradabilidade em processos aeróbicos e anaeróbicos (LUIZ, NEVES, & NYNA, 2004; FREIRE, PELEGRINI, KUBOTA, DURAN, N., & PERALTA-ZAMORA, 2000; TCHOBANOGLIOUS & BURTON, 1991; RAJESHWAR & IBAÑEZ, 1997; HIRVONEN, TUHKANEN, & KALLIOKOSKI, 1996; VINODGOPAL, PELLER, MAKOGON, & KAMAT, 1998; SHEN, KU, & LEE, 1995; MASTEN & DAVIS, 1994; ARCHIBALD & ROY-ARCAND, 1997; GRIMM, BESSARABOV & SANDERSON, 1998).

Nos processos químicos oxidativos, a ozonização e o uso de peróxido de hidrogênio apresentam a vantagem da não geração de compostos organoclorados como subprodutos indesejáveis. Nestes dois processos, o radical hidroxila desempenha um papel fundamental, pois o alto potencial de oxidação do radical hidroxila,  $E^0 = 2,80 \text{ V}$ , promove o ataque às substâncias orgânicas, subtraindo átomos de hidrogênio e adicionando-se às duplas ligações (LUIZ, NEVES, & NYNA, 2004; FREIRE, PELEGRINI, KUBOTA, DURAN, N., & PERALTA-ZAMORA, 2000; TCHOBANOGLIOUS & BURTON, 1991; RAJESHWAR & IBAÑEZ, 1997; HIRVONEN, TUHKANEN, & KALLIOKOSKI, 1996; VINODGOPAL, PELLER, MAKOGON, & KAMAT, 1998; SHEN, KU, & LEE, 1995; MASTEN & DAVIS, 1994; ARCHIBALD & ROY-ARCAND, 1997; GRIMM, BESSARABOV & SANDERSON, 1998).

Nos processos convencionais de digestão biológica são utilizadas lagoas aeróbias, anaeróbias e de lodos ativados. Estes tratamentos diminuem as demandas químicas e bioquímicas de oxigênio com custos relativamente baixos. Contudo, trata-se de procedimentos que requerem um longo tempo de execução para que o efluente alcance padrões adequados e são ineficientes na remoção da cor. Em alguns casos, ocorre um aumento na intensidade da coloração após o tratamento (SONGUELE, DIAW & SOCK, 1997). O descarte de efluentes com forte coloração interfere na biota aquática e no processo da fotossíntese natural do meio (LIN & GUROL, 1996). Além disso, este tipo de tratamento exige uma grande área física para atender a demanda, com o agravante de que a vazão inconstante ou variações bruscas de concentração podem provocar um acidente muito comum que é a morte do substrato bacteriológico. Há ainda uma limitação na aplicação dos processos biológicos de tratamento, como no caso de efluentes advindos da agroindústria contendo compostos recalcitrantes (agrotóxicos) e da indústria farmacêutica que contenham compostos bactericidas (antibióticos) que exterminam os substratos bacteriológicos, responsáveis pelo processo de digestão. Em casos como este, a alternativa aos processos oxidativos é a redução de volume do efluente e a incineração, elevando o custo final do tratamento (CAMMAROTA & SANT'ANNA, 1992).

No entanto, apesar da disponibilidade das tecnologias convencionais de tratamento de efluentes industriais, a busca por tecnologias não convencionais, com viabilidade técnica, econômica e ambiental, deve concentrar esforços em processos que promovam a mineralização completa das espécies poluentes, minimizando a formação dos subprodutos de degradação formados durante os tratamentos.

Nesse sentido, a tecnologia eletroquímica de tratamento de efluentes, individualmente ou combinados sinergicamente, podem ser considerados como alternativas tecnológicas aos tratamentos convencionais de efluentes, fornecendo meios eficientes de controle e/ou remediação da poluição ambiental. Dentre os tipos de Processos Oxidativos, além dos processos eletroquímicos, destaca-se a fotocatalise heterogênea (FH), que envolve a formação de radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ) a partir da irradiação UV em um fotocatalisador, geralmente um semicondutor do tipo  $\text{TiO}_2$ . A Figura 1.2 mostra o esquema de funcionamento da Fotocatalise Heterogênea no semicondutor  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 1.2:** Esquema da Fotocatálise Heterogênea do semicondutor  $\text{TiO}_2$ , ilustrando a formação do radical hidroxila. Adaptado de Oliveira & Silveira (2011).

Dentre as vantagens requeridas de um semicondutor, destacam-se: baixo custo, disponibilidade de aquisição, baixo *band gap*, atoxicidade, biocompatibilidade e estabilidade química e física em diferentes meios químicos. O semicondutor cujas características se assemelham a essas vantagens é o  $\text{TiO}_2$ , além de apresentar uma energia de *band gap* de 3,2 eV na fase anatase, valor desejável na fotocatalise, por ser mais fotoativa. No entanto, apresenta limitações no seu emprego em virtude do processo de recombinação de carga, um fenômeno inerente aos semicondutores. Para reduzir esse fenômeno de recombinação de carga, partículas metálicas ou óxidos metálicos são introduzidos na matriz de  $\text{TiO}_2$  ou simplesmente depositados sobre a estrutura de  $\text{TiO}_2$ , empregando diferentes técnicas de modificação. Estudos de deposição de nanopartículas de metais nobres sobre nanotubos de  $\text{TiO}_2$  empregando várias técnicas químicas e de fotodeposição resultou num aumento da atividade fotocatalítica do sistema de nanotubos modificados com Pt, Ag, Ru e Au, (PEARSON *et al.* 2012, GOMEZ *et al.* 2007; NISHIJIMA *et al.* 2008; YIN *et al.*

2009; HE *et al.* 2007; PARAMAVISAM, MACAK, SCHMUKI, 2008; AN *et al.* 2008; KUKOVECZ *et al.* 2005; BENOIT *et al.* 2009; KAHN, YANG, 2009).

Estudos de degradação do carbendazim usando Processos Oxidativo Avançados (POA), associando as técnicas de  $\text{TiO}_2$  particulado, ozonização, adição de peróxido e radiação UV, verificaram uma faixa de mineralização da carga orgânica de 40 a 90%. Mazellier *et al.* (2003), associou a radiação UV com peróxido de hidrogênio na degradação do fungicida aplicando uma concentração inicial de aproximadamente  $1 \mu\text{M}$  do carbendazim e quantidades de peróxido de hidrogênio variando de  $0,033$  a  $0,144 \text{ mol L}^{-1}$ . Os autores verificaram que houve uma redução de 60% na carga orgânica atribuída a reação com o radical hidroxila e de 40% atribuído a reação do radical carbonato, num tempo de irradiação de 30 a 300 s. A remoção do carbendazim e formação de subprodutos foram quantificados via cromatografia líquida de alta performance (CLAP), detectando vários picos no cromatograma. Por outro lado, Rajeswari & Kanmani (2009), combinaram o  $\text{TiO}_2$  em suspensão com a luz UV e ozonização, com o intuito de investigar a influência desses processos na degradação do carbendazim. Após 3 horas de processos combinados, chegou-se a 88% de mineralização, enquanto que os processos separados de fotocatalise e ozonização uma taxa de mineralização de 54% e 67% respectivamente, foi obtida. Kaur, Toor & Wanchoo (2014), compararam o  $\text{TiO}_2$  na forma P 25 e grau LR (Lab Reagent) com adição de peróxido a pH 6,5, e uma taxa de mineralização de 85% foi obtida, nas condições de  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ ; relação de área/volume de  $0,919 \text{ cm}^2 \text{ mL}^{-1}$ , densidade de  $30 \text{ W m}^{-2}$  e pH 6,5. Saien & Khezrianjoo (2008), usaram  $\text{TiO}_2$  em suspensão junto com radiação UV, usando uma concentração de carbendazim de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Avaliou-se a concentração do  $\text{TiO}_2$ , pH e temperatura da solução na degradação do fungicida, e obteve-se 90% de mineralização sob condições ótimas de operação ( $70 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ ; pH de 6,73, temperatura ambiente de  $25^\circ\text{C}$ ), após 75 minutos de irradiação.

#### **1.4 Formação de estruturas nanotubulares de $\text{TiO}_2$ via processo de anodização**

O crescente interesse em pesquisas com o  $\text{TiO}_2$  nanotubular ordenado, é o impacto que essa estrutura apresenta e suas aplicações em diversas áreas,

como células solares, fotocatalise (incluindo hidrólise da água para geração de hidrogênio, degradação de contaminantes ou redução de  $\text{CO}_2$ ), biomedicina, baterias de inserção de íons e eletrocromismo. Essas aplicações podem ser exploradas de maneira mais benéfica na forma nanotubular do que na forma de nanopartículas (ZHOU *et al*, 2014).

Os primeiros registros sobre nanotubos de  $\text{TiO}_2$  auto-organizados datam de 1984, no trabalho de Assefpour-Dezfuly e mais tarde por Zwilling em 1999, que descreveram que o uso de eletrólito contendo fluoreto diluído durante a anodização do Ti leva a um crescimento de óxidos auto-organizados (ZHOU *et al*, 2014).

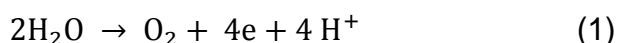
Alterações significantes nos experimentos foram feitas, como a introdução do controle de pH, assim como eletrólitos com fluoretos em meios não aquosos (geralmente glicerol, etilenoglicol, DMSO, ácidos concentrados ou líquidos iônicos), juntamente com o controle de voltagem. Essas alterações nos procedimentos levaram a estabelecer camadas tubulares de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de espessura. É importante salientar que os nanotubos formados são amorfos e contém uma quantidade significativa de carbono e fluoretos, e, para ser usado, precisa ser submetido ao tratamento térmico para se rearranjar em anatase ou na mistura anatase/rutilo (ZHOU *et al*, 2014; REGONINI *et al*, 2013).

Macak *et al*. (2006) mostrou que usando soluções aquosas de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaF e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$  foi possível crescer nanotubos, enquanto que soluções de  $\text{Cs}_2\text{SO}_4/\text{CsF}$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KF}$  levou a um grande grau de precipitação e um fenômeno de dissolução do  $\text{TiO}_2$  não uniforme. Com base nessas observações verificou-se a importância de selecionar o cátion apropriado para otimizar o crescimento dos nanotubos. Os modelos iniciais de crescimento do titânio foram baseados na formação inicial de uma camada barreira seguida do desenvolvimento de *pits* e rachaduras na superfície. Os poros e tubos seriam desenvolvidos preferencialmente nesses pits, uma vez que corroendo o óxido a passagem da corrente é permitida, criando caminhos mais fáceis e eficientes para o desenvolvimento dos nanotubos. O crescimento desses nanotubos é favorecido pela presença de um maior campo elétrico abaixo dos poros ou pela acidificação localizada na base dos nanotubos, levando a uma elevada taxa de dissolução no fundo do poro (REGONINI *et al*, 2013).

A difusão dos íons nos poros parece ser um fator limitante para o comprimento. A estrutura não se torna auto-organizada imediatamente, como demonstrado por Yasuda *et al.* (2007), que propôs a mudança de estrutura do poro do aleatório “worm-like” para auto-ordenado, como resultado da competição entre poros fortes (onde a passagem da corrente e íons é favorecida) e poros fracos (canais onde a passagem da corrente e íons é mais difícil) (REGONINI *et al.*, 2013).

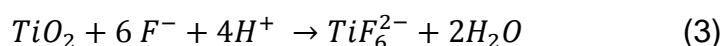
Usando o  $\text{TiO}_2$  na forma de óxido nanoestruturado, têm-se um aumento da superfície de contato e é possível direcionar o caminho da reação de formação do radical hidroxila. Uma das formas mais rápida e barata para a obtenção desse óxido nanoestruturado, é empregando o processo de anodização numa placa de Ti.

Quando o processo de anodização começa, uma camada inicial de óxido uniforme e compacta é formada a partir da interação na superfície do metal entre íons de  $\text{Ti}^{4+}$ , que migram do metal para a interface óxido/eletrólito, com os íons  $\text{O}^{2-}$ , resultante da oxidação da água e que migram em direção à interface metal/óxido. As reações gerais da oxidação anódica do titânio podem ser representadas pelas equações 1 e 2 (GRIMES *et al.* 2006).



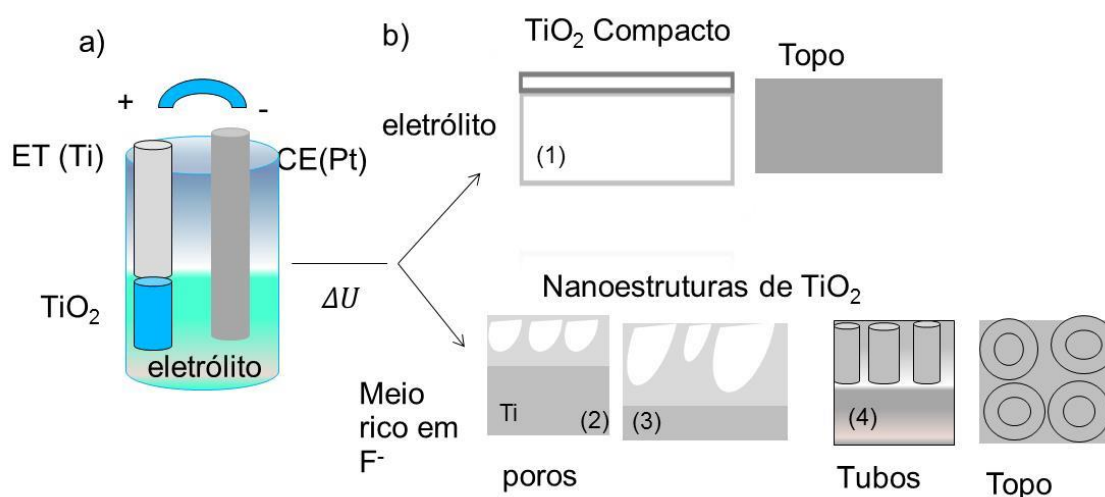
Sob uma diferença de potencial constante, o campo elétrico do óxido é progressivamente diminuído com a espessura da camada de óxido. Este processo é auto-limitante e a espessura da camada é diretamente definida pela voltagem aplicada. A formação dos nanotubos auto-organizados é diretamente relacionado com a presença de fluoretos na solução. Os fluoretos podem dissolver a camada de  $\text{TiO}_2$  e capturar os íons Ti pela complexação, formando  $\text{TiF}_6^{2-}$ . Esse processo, chamado de dissolução química, devido ao campo elétrico relativamente alto aplicado na fina camada de óxido, é representado pela equação 3, agindo como centro de formação de poros (GRIMES *et al.* 2006).





Então, esses poros são convertidos em poros maiores, e sua densidade aumenta. Na sequência, os poros são espalhados uniformemente sobre a superfície. O crescimento do poro ocorre devido ao movimento interno da camada de óxido situada no fundo do poro (camada barreira). Durante o processo de anodização, os íons  $\text{Ti}^{4+}$  migram do metal para a interface óxido/eletrólito, enquanto que os íons  $\text{O}^{2-}$  migram em direção a interface metal/óxido. Os íons fluoreto ( $\text{F}^-$ ) também competem com os íons  $\text{O}^{2-}$  e migram em direção a interface óxido/metal. Estima-se que essa taxa de migração seja duas vezes maior que do  $\text{O}^{2-}$ . Quando a taxa de crescimento do óxido na interface metal/óxido e a taxa da dissolução do óxido na interface fundo do poro/eletrólito se igualam, a espessura da camada barreira permanece inalterada enquanto se move, tornando o poro mais fundo. (GRIMES *et.al.* 2006). A Figura 1.3 mostra uma representação esquemática do processo de anodização que leva a formação da camada de óxido nanotubular (GRIMES *et al.* 2006).

Quando a velocidade de dissolução do topo e do fundo do poro se igualam o comprimento dos nanotubos mantém-se constante.



**Figura 1.3:** (a) desenho esquemático da célula eletroquímica; (b) etapas de formação das estruturas nanotubulares: (1) crescimento de uma camada de óxido compacta na superfície da placa de metal, (2) Dissolução do óxido na interface óxido/eletrólito na presença de  $\text{F}^-$  formando pequenos poros (*pits*). (3) Dissolução do metal, ou óxido, pelo eletrólito ácido contendo HF. (4) nanotubos completamente desenvolvidos com uma vista de topo (adaptado de GRIMES *et.al.* 2006 e BERGER, *et al.* 2010).

Como os nanotubos formados após o processo de anodização são amorfos, eles são submetidos a um tratamento térmico para a obtenção de uma fase cristalina, preferencialmente anatase. Estudo feito por Varghese *et al.* (2002), verificou que o  $\text{TiO}_2$  crescido anodicamente sobre uma chapa de Ti puro, sem tratamento térmico, apresenta uma estrutura amorfa. Neste caso, somente o pico do Ti (substrato) é visto no difratograma. Após um recozimento a  $230^\circ\text{C}$ , ainda observa-se essa estrutura amorfa, mas a partir da temperatura de  $280^\circ\text{C}$  o pico da fase anatase aparece, e a partir de aproximadamente  $430^\circ\text{C}$ , surge o pico da fase rutilo. Com o aumento gradual da temperatura, a fase anatase vai aos poucos se transformando em rutilo, até sua completa transformação na faixa de  $620$  a  $680^\circ\text{C}$ . A arquitetura dos nanotubos foi considerada estável até  $580^\circ\text{C}$ , sem mudanças aparentes no diâmetro do poro ou na espessura da parede, porém, com o aumento da temperatura foram observadas pequenas protuberâncias emergindo da estrutura do poro, devido a transformação da fase anatase em fase rutilo, até o colapso dos nanotubos.

### 1.5. Modificação dos nanotubos de $\text{TiO}_2$

O processo de modificação de nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  é um processo que visa a diminuição da energia de *band gap* ( $E_{bg}$ ) e o maior aproveitamento do espectro visível da luz. Essa modificação pode ser feita via processo de decoração ou dopagem. Dentre os processos de decoração destacam-se a *eletrodeposição*, *sputtering* e a *modificação química* ou *fotoquímica*, enquanto que os processos de dopagem podem ser via *anodização na presença do metal* a ser depositado ou pelo crescimento de nanotubos a partir de *ligas metálicas*.

A *eletrodeposição*, segundo Bianchi, Guerrini & Tressati (2005); Paramasivam *et al.* (2007); Strbac, Magnussen & Behm (1999) consiste na dissolução do sal metálico em água, acidificação e desaeração da solução, e aplicação de potenciais mais negativos para propiciar a eletrorredução e formação de depósitos metálicos sobre os nanotubos, como por exemplo o depósito de cobre, ferro, prata, cobalto, rutênio, entre outros. A escolha do metal a ser eletrodepositado leva em conta a sua energia de *band gap*, a facilidade e custo de aquisição, dentre outros fatores. Os fatores que afetam o depósito são: temperatura, pH da solução, procedimento de preparo da solução, concentração

do metal a ser depositado, concentração do ácido na solução e tempo de deposição. Liang *et al.* (2010) utilizou essa técnica para modificar nanotubos de  $\text{TiO}_2$  (TiNT) com Fe, variando o potencial (-1 V; -3 V e -5 V) e tempo (30 a 60 min) de eletrodeposição. Verificou-se que com o aumento do potencial há formação de pequenas partículas uniformes distribuídas na boca dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , atingindo o diâmetro médio de  $500 \pm 10$  nm sob potencial de -3 V. Para um determinado valor de potencial de eletrodeposição, foi notado que a corrente primeiramente cresce até atingir um pico, caindo logo em seguida de forma exponencial, voltando a subir de forma gradativa até um valor estacionário ao longo de tempo de deposição. Esse comportamento é devido aos diferentes estágios do processo de formação do óxido de ferro. No estágio inicial da alta corrente, a liberação de gás no contra-eletródo é drástica. Como a evolução do gás requer transferência de carga eletrônica, a condução eletrônica desempenha um papel importante no estágio inicial da eletrodeposição. Subsequentemente, a formação de uma camada de óxido de ferro mais fina no eletródo resulta em uma transição ativo-passiva. A corrente catódica cresce gradualmente com o tempo, concomitantemente, as partículas depositadas na boca dos nanotubos competem pela condição desejada de crescer aleatoriamente, e, algumas delas, revestidas com uma estrutura parecida com faixas podem crescer até  $380 \pm 10$  nm de diâmetro, enquanto outras partículas não são grandemente modificadas. Por causa da saturação na área de reação na superfície dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , a corrente começa a cair e finalmente atinge um valor estacionário após 30 a 60 minutos.

Zhang *et al.* (2008), depositaram ZnO catodicamente durante 20 - 60 minutos, dentro de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , observando que em 20 minutos, há um crescimento orientado dentro dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Em 60 minutos, o ZnO cresceu tanto que transbordou dos nanotubos, chegando a ficar de 100-200 nm distante dos nanotubos. A absorbância no *band gap* variou entre 372 e 410 nm e a  $E_{bg}$  caiu de 3,34 eV (para o TiNT) para 3,03 (após modificação com ZnO). Essa mudança de 0,31 eV pode ser explicada pela alta cristalinidade do ZnO e diferenças significantes no estado da superfície, que promovem a separação eficiente das cargas fotogeradas e estendem a faixa do espectro excitado. Na avaliação da foto resposta, a iluminação aumenta a fotocorrente, indicando que elétrons fotogerados podem efetivamente ser guiados por potenciais positivos. A

densidade de corrente significativamente alta e a fotocorrente indicam que há uma maior eficiência na separação das cargas fotogeradas nos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados com  $\text{ZnO}$ , do que sem a modificação.

A decoração via *modificação química*, como descrita por Benoit *et al.* (2009), consiste na dissolução do metal de interesse, no caso o  $\text{WO}_3$ , em solução, como por exemplo metanol, onde as nanoestruturas serão expostas e mantidas por um certo tempo (cerca de 1h), com aumento gradual da temperatura até  $70^\circ\text{C}$ . Esse tipo de procedimento gera depósito de metal mais bem definidos na superfície dos nanotubos do que no fundo e na interface com a placa de metal. Outra forma de decoração, feita por Macak *et al.* (2005), dispersaram partículas de Pt/Ru em suspensão aquosa sobre os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com uma micropipeta, obtendo partículas de 50 nm, com tendência a se agregar. O depósito ficou mais bem aderido após formação da fase cristalina anatase do que no arranjo amorfo, aumentando a atividade fotocatalítica.

Tsuchiya *et al.* (2008) relatou um processo de deposição foto-assistida, no qual os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  foram mergulhados na solução eletrolítica contendo íons de Ag ou Pd, seguido de exposição a radiação UV por 30 minutos, obtendo depósitos com características diferentes. Os íons de Pd tiveram tamanho aproximado de 2  $\mu\text{m}$  e ficaram mais largos que o diâmetro dos nanotubos, estando mais concentrados no topo. Não foram detectados traços de Pd no interior dos nanotubos e verificou-se que a radiação por tempo prolongado não afetou o número de partículas depositadas, apenas o tamanho delas. Por outro lado, na presença dos íons Ag, a modificação ficou mais distribuída tanto no topo quanto dentro da nanoestrutura, tendo um tamanho de aproximadamente 10 nm. Para avaliação da fotoresposta das nanopartículas metálicas, os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados com Ag e Pd foram expostos a um corante, por 1 hora, avaliando o tempo de sensibilização a um corante. A resposta com prata foi melhor do que com paládio. O espectro da fotocorrente cresceu com o tempo de sensibilização, devido ao aumento da quantidade de corante quimissorvido, e com o aumento do comprimento dos nanotubos. Verificou-se também que a presença de Ag aumenta a quantidade de corante quimissorvido, aumentando a eficiência de conversão da energia solar.

Paramasivam *et al.* (2007) também depositaram Ag via radiação UV, obtendo o mesmo tamanho de partícula. Para investigar a sensibilidade fotocromica visível, as amostras foram expostas a uma luz visível com  $\lambda = 532$  nm, com potência de saída de 50 mW, focado em um ponto de aproximadamente 3 mm de distância na amostra, por 30 minutos, sendo o restante da área coberta com uma sombra preta. Após a irradiação com luz UV, as amostras tiveram uma mudança de cor para cinza acastanhado devido a redução fotocatalítica do  $Ag^+$  para Ag, como reportado por Ohko *et al.* (2003). A mudança de cor pode ser revertida pela reincidência de luz UV, de forma que a coloração e descoloração podem ser repetidas por diversas vezes. A intensidade e cinética da coloração e comportamento da descoloração usando luz UV foi diferente para os diferentes nanotubos. Nanotubos menores, levou cerca de 30 minutos para coloração significativa com luz visível e 48 h de luz UV para retornar a coloração inicial. Nanotubos maiores, nas mesmas condições experimentais, levou cerca de 20 minutos para coloração e aproximadamente 11 horas para reverter a mudança. Isso pode ser devido a faixa de absorção mais alta com nanotubos maiores. Para nanotubos com geometria típica, a resposta máxima de fotocorrente UV (em 325 nm) é obtida com um comprimento de tubo de aproximadamente 1  $\mu$ m, o que indica a principal absorção de luz UV dentro dessa escala de comprimento. A parte visível em cerca de 500 nm tem uma penetração mais larga, isso pode explicar porque a mudança de cor é altamente afetada pelo comprimento do nanotubos enquanto a cinética da coloração reversa é influenciada. Experimentos também foram feitos em amostras tratadas termicamente para obter a estrutura anatase e amostras que tem apenas uma camada compacta e espessa de  $TiO_2$  de 50 nm. É impressionante que para a estrutura tratada termicamente levou 3 h para criar uma mudança visível de cor e nenhuma mudança significativa ao estado original foi observada na camada compacta de óxido após 48 h de iluminação UV.

Paramasivam, Macak & Schmuki (2008) associaram duas técnicas de deposição em nanotubos de  $TiO_2$ , uma para Ag, mergulhando em solução e fazendo uma decomposição em luz UV, e outra associado a deposição de Au por pulverização catódica por 30 s, obtendo tamanhos distintos para Ag (10 nm) e Au (28 nm). Essas partículas ficaram separadas, não mostrando nenhum sinal de aglutinação. A modificação com prata mostrou atividade assim que

depositado, porém, um tratamento térmico após a pulverização de Au foi necessário para garantir uma boa aderência do Au, e criar alguma atividade. Esse segundo recozimento formou certa quantidade de rutilo. As amostras modificadas com Ag tiveram uma foto resposta melhor do que as modificadas com Au, isso pode ser explicado considerando as partículas de metal nobre para formar as junções locais de Schottky, com um grande gradiente de potencial estabelecido pela barreira de Schottky (ou barreira de superfície), um contato entre um metal e um material semi-condutor, que gera uma migração de elétrons do semi-condutor para o metal, resultando numa separação de cargas eficiente do par elétron-lacuna.

Zhong *et. al.* (2015), utilizou o método solvotérmico, que consiste em posicionar os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  em um ângulo contra uma parede revestida com 30 mL teflon e jogar a solução de interesse, no caso a solução de  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  em diferentes concentrações e deixar no forno elétrico por 12 horas na temperatura desejada, neste estudo obteve-se um tamanho de aproximadamente  $1,5 \mu\text{m}$ , e, a formação de um depósito preferencialmente na camada externa do nanotubo. O *band gap* medido antes e após a modificação com o  $\text{Cu}_3\text{BiS}_3$  mostrou uma diminuição significativa, gerando um maior aproveitamento da luz visível. Antes da modificação, a absorbância era de 390 nm, indicando *band gap* de 3,2 eV e depois, passou para 2,12 eV; 2,52 eV e 2,67 eV, dependendo da concentração da solução precursora utilizada. A atividade fotocatalítica das amostras foram medidas pela eficiência foto induzida da separação de cargas.

Li *et. al.* (2015), reportou o sucesso na modificação de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  através de imersão em solução de etanol com  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  variando as concentrações por 24 horas a temperatura ambiente, seguido de secagem a  $300^\circ\text{C}$  por 4 h. O *band gap* caiu de 3,2 para 3,02; 2,94 e 2,91, em função da concentração de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , que variou de 0,05; 0,2 e  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ . A foto resposta mostrou que a concentração de Ni, aumenta a fotoatividade, porém, em uma concentração muito alta, ela diminui, o ponto ótimo achado foi de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , quando essa concentração é ultrapassada, apesar da diminuição da distância do sítio de reação, NiO pode agir como centro de recombinação das cargas fotogeradas e aumento na concentração nos nanotubos, mas, a taxa de degradação diminuiu.

Cao *et. al.* (2013), analisou duas formas de modificação de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  via eletrodeposição, testando duas soluções: uma contendo  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ RuCl}_3$  e outra contendo  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ RuCl}_3$  e uma pequena quantidade de  $\text{SbCl}_3$ . Após a deposição, as amostras foram tratadas termicamente a  $500^\circ\text{C}$  por 3 h, obtendo um tamanho de partícula de aproximadamente 4,8 nm. Na solução contendo  $\text{SbCl}_3$ , o tamanho de partícula foi de 3,49 nm. Apesar de ter tido uma pequena quantidade de depósitos, foi possível ver nanopartículas na superfície interna e externa dos nanotubos, por análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), a mesma análise também mostrou que há uma quantidade de Ru elementar que não pode ser oxidada, mesmo a  $600^\circ\text{C}$ , devido a estabilidade de alguns metais, algumas partículas de Ru não oxidado não era de um único grão, porém de um aglomerado entre três ou mais grãos.

No caso da dopagem, a processo de *anodização na presença do metal*, consiste em colocar o metal de interesse, junto com a solução empregada no processo de anodização da placa de titânio. Dessa forma, espera-se que o metal presente em solução seja depositado de maneira uniforme durante a formação dos nanotubos ao estarem em contato com o metal na solução de anodização, não interferindo no crescimento. De acordo com estudo realizado por Feil *et al.* (2010) empregando esse processo de modificação de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com ouro, um estudo de concentração demonstrou que a concentração do metal, no caso, o ouro, foi ligeiramente maior no topo do que no resto das nanoestruturas, variando a absorbância, passando de 200 – 400 nm do  $\text{TiO}_2$  para 500 – 700, na presença do Au. Khan, Han & Yang (2009), depositaram Ru via solução no metal precursor, com adição de solução aquosa de amônia a temperatura ambiente,  $\text{pH} = 10$ , por 20 h, obtendo um depósito de partículas com tamanho variando de 2-4 nm e quando impregnado de 12-60 nm, observando um salto da  $E_{bg}$  de 400 a 483 nm, comparando com a amostra sem a modificação, cuja absorbância foi de aproximadamente 400 nm, indicando diminuição na lacuna óptica e um aumento na absorção na faixa do visível. Para verificar sua eficiência, as amostras foram submetidas a um teste de foto descoloração de um corante a  $\text{pH}$  neutro, onde foi observado que os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  não modificados demonstraram pouca ou nenhuma atividade fotocatalítica, por outro lado, aqueles decorados tiveram uma alta atividade fotocatalítica.

Schmuki *et al.* (2008) anodizou uma liga de Ti-W em diferentes composições a 120V, variando entre 10 e 12 minutos, obtendo uma largura de nanotubos de 1,1 a 1,2  $\mu\text{m}$  e um diâmetro individual do tubo de 85-95 nm. Para explorar a inserção de íons e propriedades de trocas eletrocrômicas dos nanotubos, medidas de reflectância foram realizadas. Voltametria cíclica também foi realizada e observou-se que o óxido de Ti-W apresenta densidade de corrente significativamente mais alta quando comparada ao óxido de Ti.

Todos esses processos de modificação dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  apresentados possuem algumas peculiaridades. No caso da anodização na presença do metal, é importante que esta seja feita sob condições ultrassônicas a fim de evitar a precipitação de nanopartículas durante a formação dos nanotubos. Apesar de acontecer uma aglomeração de nanopartículas, elas não causam mudanças no formato e tamanho do depósito, devido às condições ultrassônicas efetivas. No processo de decoração via eletrodeposição pode haver a deposição de partículas contaminantes, dependendo do potencial aplicado. Já o processo de decoração em estruturas amorfas não é efetivo, sendo necessário submeter a amostra à um tratamento térmico preliminar para a transformação na forma cristalina, e assim garantir que a modificação ocorra.



## 2. Objetivos

O objetivo desse trabalho foi a obtenção de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados com Ru para a degradação do fungicida carbendazim, um agrotóxico usado extensivamente nas principais culturas brasileiras, empregando técnicas fotoeletroquímicas e fotoquímicas. A modificação dos nanotubos com rutênio visa a diminuição da taxa de recombinação das cargas fotogeradas no semicondutor e o uso da luz visível, com a consequente diminuição da energia de *band gap*, possibilitando assim a economia de energia em Processos Oxidativos Avançados (POA).

A eficiência das nanoestruturas de óxidos modificados na degradação do agrotóxico carbendazim será mensurada pelo monitoramento da mineralização da carga orgânica e da sua concentração em solução empregando técnicas analíticas de carbono orgânico total (COT) e análise de UV-Vis.

### **3. Materiais e Métodos**

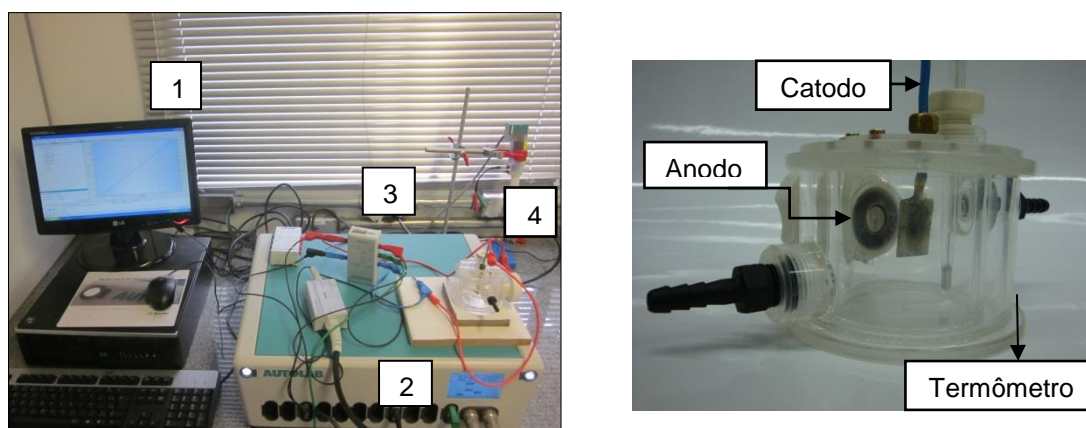
Para atingir os objetivos propostos neste trabalho foram desenvolvidas as seguintes atividades:

#### **3.1 Preparo das amostras de Ti**

Foram utilizadas amostras de Ti comercial (99,98%) na forma de chapas cortadas em uma guilhotina com tamanho de 1,5 cm x 1,7 cm. As amostras foram limpas em uma solução contendo ácido fluorídrico, ácido nítrico e água destilada (na proporção de 1:3:6 mL), com agitação manual por cerca de 3 minutos e depois desengraxadas em banho ultrassônico, marca Unique, modelo 1400 A, em isopropanol e depois em água deionizada por 10 minutos cada. Na sequência, foram secas em fluxo de nitrogênio e submetidas ao processo de anodização.

#### **3.2 Obtenção, caracterização e otimização dos nanotubos via processo de anodização**

Os processos de anodização foram realizados em uma célula eletroquímica de acrílico com um único compartimento, sendo o catodo de Pt e o anodo de Ti (distância anodo/catodo de 2,5 cm). Os ensaios foram feitos a uma voltagem constante de 20 V durante 2 horas, empregando uma rampa de potencial de 2 V min<sup>-1</sup>, durante os 10 minutos iniciais, e uma solução aquosa de HF 0,3%(v/v). A célula eletroquímica foi conectada a um potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 N da AUTOLAB, com um multiplicador de voltagem marca AUTOLAB, interfaceado a um computador HP TS-H653R. A Figura 3.1 mostra o sistema de anodização junto com a célula eletroquímica empregada. Todas as anodizações foram realizadas a temperatura ambiente, com monitoramento da temperatura por um termômetro de mercúrio.



**Figura 3.1:** Sistema de Anodização composto por: (1) computador HP TS-H653R; (2) potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 N da AUTOLAB; (3) multiplicador de voltagem, e (4) célula eletroquímica. Destaque: Célula eletroquímica confeccionada em acrílico com os eletrodos de Ti (anodo) e platina (catodo).

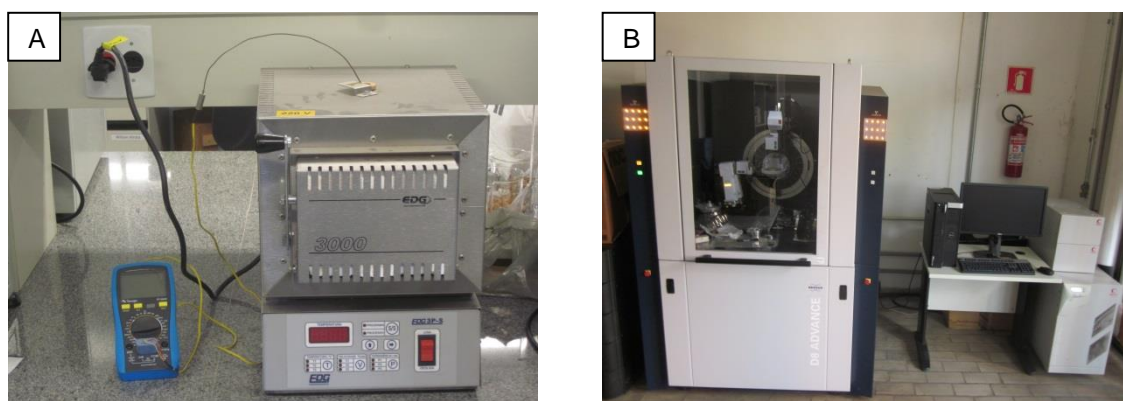
Visando determinar as características morfológicas dos nanotubos as amostras foram submetidas à análise de Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM), em um microscópio da marca FEI Inspect F50, do LME/LNNano/CNPEM, Campinas-SP. A dimensão dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  foram medidas empregando o software Scion Image versão 4.3.0.2.

### 3.3 Tratamento térmico dos óxidos nanoestruturados à 450°C em forno mufla sob atmosfera de ar

Para a obtenção de uma estrutura cristalina altamente ordenada, os óxidos nanoestruturados foram submetidos ao processo de tratamento térmico empregando um forno de aquecimento resistivo, sob ar atmosférico. A fase cristalina de interesse desses materiais de  $\text{TiO}_2$  é a anatase, já que esta apresenta a maior atividade fotocatalítica. O tratamento térmico consistiu, basicamente, de aquecimento da temperatura até 350°C com velocidade de 5°C  $\text{min}^{-1}$ , permanência por 30 minutos, subida até 450°C a 5°C  $\text{min}^{-1}$  e permanência por 2,5 horas nessa temperatura. O resfriamento ocorreu lentamente dentro do forno mufla da marca EDG, modelo 3000, com resfriamento na própria mufla.

Visando determinar a fase cristalina do óxido após o tratamento térmico, as amostras foram submetidas à análise de difração de raios X (DRX). O Difratorômetro de Raios X utilizado nos experimentos foi um equipamento da

marca Bruker, modelo D8 Advance. A Figura 3.2 mostra o forno mufla e o DRX usados no trabalho.



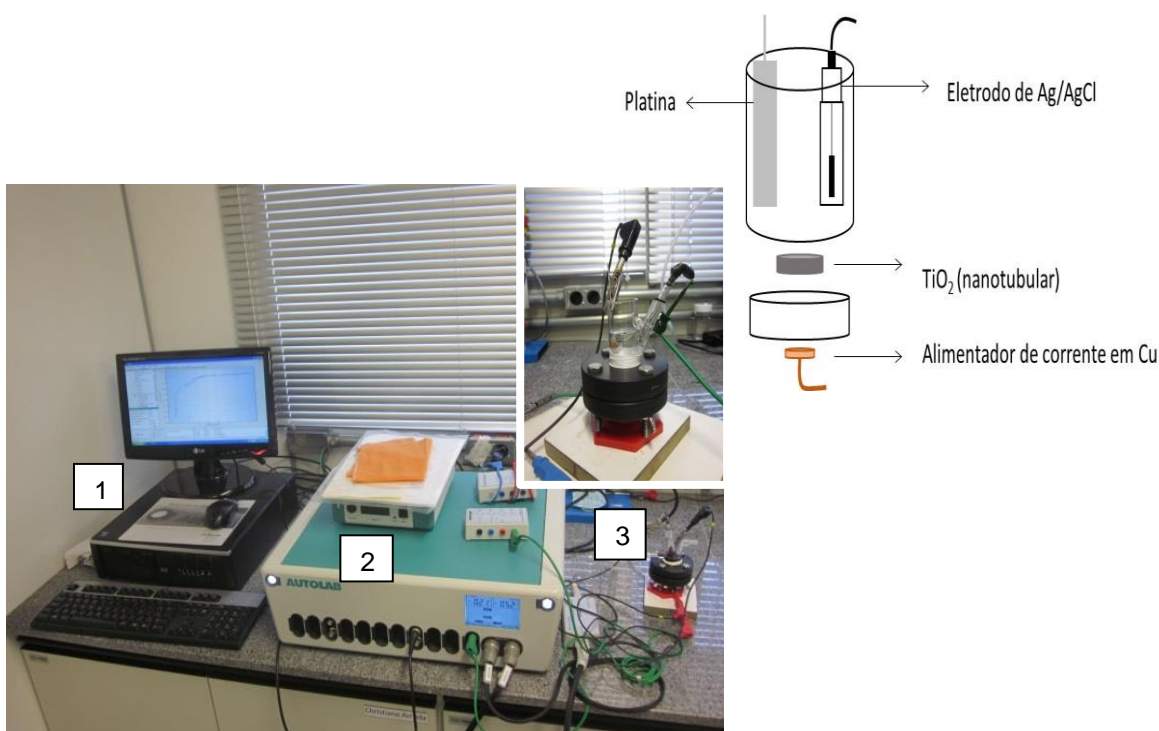
**Figura 3.2:** (A) Forno mufla, marca EDG, modelo 3000; (B) DRX D8 Advance, da marca Bruker.

### 3.4 Modificação dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ com metal Rutênio

Para aumentar a eficiência do processo de fotocatalise do nanotubo de  $\text{TiO}_2$  foi realizado o processo de decoração seletiva desse óxido com rutênio, empregando a técnica de deposição eletroquímica nos óxidos nanoestruturados obtidos pelo processo de anodização.

Antes do início dos testes de eletrodeposição foram realizados estudos voltamétricos para identificar o potencial a ser aplicado. Inicialmente esses estudos foram realizados em um cilindro de Ti puro onde uma camada de óxido compacta foi criada sobre a superfície do Ti, empregando uma solução de ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 1,1, sob potencial constante de  $1,3 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag/AgCl}$  durante 1800 segundos. Os ensaios foram realizados em uma célula de acrílico de 3 eletrodos, sendo o referência de  $\text{Ag/AgCl}$  (em  $\text{NaCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ ), catodo de Platina e anodo de Ti puro, conectados a um potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 N da AUTOLAB, interfaciado a um computador HP TS-H653R, e *software* NOVA com a técnica de amperometria. Em seguida, testes de voltametria cíclica foram realizados neste mesmo aparato experimental, substituindo apenas o Ti puro pelo Ti puro revestido com uma camada compacta de óxido. A área geométrica exposta do eletrodo de trabalho foi de  $1,13 \text{ cm}^2$ . A

faixa de potencial variou de - 0,25 V a 1,3 V vs. Ag/AgCl e de - 0,015 V a 1,3 V vs. Ag/AgCl, com uma velocidade de varredura de  $0,001 \text{ V s}^{-1}$ . Nos testes voltamétricos foram avaliadas duas soluções, uma de ácido sulfúrico (Synth)  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e outra de ácido sulfúrico (Synth)  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  contendo cloreto de rutênio (Sigma Aldrich)  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução contendo rutênio foi preparada no dia que o teste foi realizado, tendo em vista que ela sofre fotodegradação com o passar do tempo. As soluções foram desaeradas em fluxo de argônio por 30 minutos, antes da realização do teste de voltametria cíclica para remoção do oxigênio dissolvido em solução. A Figura 3.3 mostra o sistema onde os nanotubos foram modificados com rutênio, bem como a célula eletroquímica usada durante o ensaio.



**Figura 3.3:** Sistema de Eletrodeposição do Ru composto por: (1) computador HP TS-H653R; (2) potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 N da AUTOLAB e (3) Célula eletroquímica. Destaque: Célula eletroquímica de três eletrodos.

Os ensaios voltamétricos realizados com a placa de Ti cobertos com uma camada de óxido compacta foram repetido empregando-se uma placa de Ti revestida com nanotubos de  $\text{TiO}_2$  tratadas termicamente a  $450^\circ\text{C}$ .

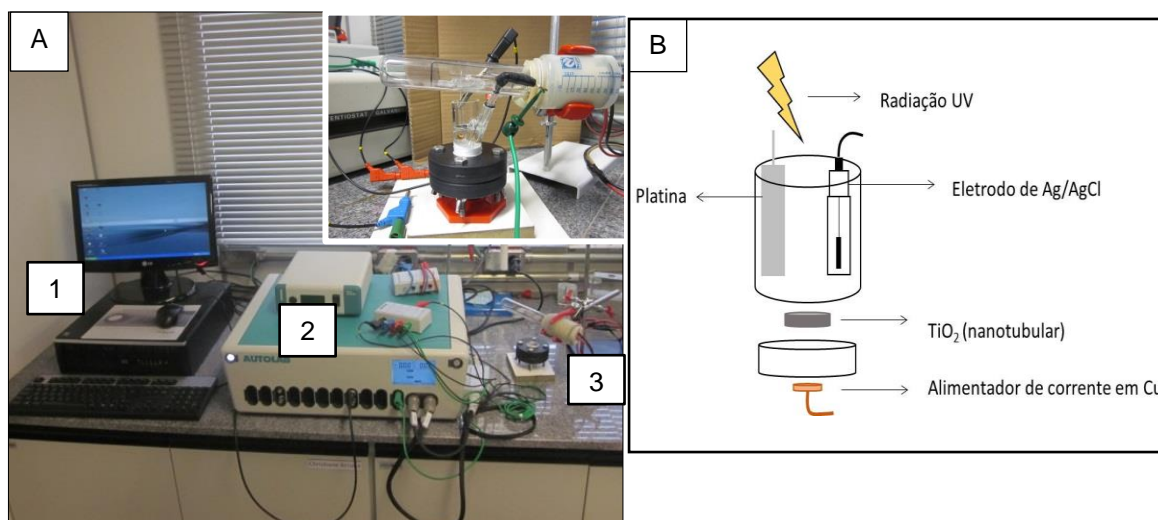
Após a obtenção dos voltamogramas foram escolhidos alguns valores de potencial de redução do Ru e empregada a técnica amperométrica para a eletrodeposição de rutênio sobre a camada de óxido nanotubular obtida via anodização.

Considerando a importância na investigação dos processos de eletrodeposição do Ru e as faixas de potencial onde ocorrem os processos de redução, foram selecionados os seguintes valores de potenciais para a realização dos ensaios de eletrodeposição do Ru a potencial constante: 0,045 V; -0,010 V; -0,045 V; -0,100 V; -0,166 V vs. Ag/AgCl, referentes ao segundo patamar de redução e 0,37 V; 0,33 V; 0,29 V; 0,25 V e 0,20 V vs Ag/AgCl, referente ao primeiro patamar de redução.

Finalizado os ensaios de eletrodeposição, as amostras foram submetidas à análise de Espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão do comprimento de onda (WDS), Difração de Raios X e de Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-FEG), para quantificar, identificar o tipo de Rutênio depositado e averiguar a dispersão do rutênio nas amostras nanotubulares de  $\text{TiO}_2$ , respectivamente.

### 3.5 Estudo de Fotoatividade

Para verificar qual o melhor potencial de eletrodeposição do rutênio e a eficiência da fotoatividade dos nanotubos, antes e após a modificação com Ru, as amostras foram submetidos a um estudo de fotocorrente, empregando uma célula de vidro com 3 eletrodos, um contra-eletródo de Platina, eletródo de trabalho de  $\text{TiO}_2$ , com e sem rutênio, e um referência de Ag/AgCl 3 M, imersos em uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ , pH 2, para a voltametria linear e solução aquosa de  $\text{NaCOOH}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  para a voltametria cíclica. Todos os três eletrodos foram conectados a um potenciostato/galvanostato da marca AUTOLAB, modelo 302 N, interfaceado a um computador HP TS-H563R. Os experimentos foram realizados na presença e ausência de radiação UV, por meio de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 80 W. A Figura 3.4 ilustra a célula eletroquímica usada com a presença da lâmpada de irradiação UV.



**Figura 3.4:** **A.** Sistema de Fotocorrente composto por: (1) computador HP TS-H653R; (2) potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 N da AUTOLAB e (3) Célula eletroquímica com três eletrodos (Ag/AgCl 3 M, Platina e  $\text{TiO}_2$  nanotubular) e lâmpada UV 80 W. Destaque: Célula eletroquímica de 3 eletrodos com a lâmpada UV de 80 W. **B.** Esquema representativo da célula usada no ensaio.

Para o cálculo da energia de banda proibida, também conhecida como energia de *band-gap* ( $E_{bg}$ ), foram feitas medidas de reflectância difusa UV-Vis-NIR, empregando um espectrofotômetro modelo Lambda 1050, marca PerkinElmer, equipado com esferas de integração de 150-mm e um detector Gridless-PMT de alta sensibilidade sobre uma faixa de espectro de 200 a 800 nm. O espectrofotômetro UV/Vis/NIR foi calibrado com um padrão Spectralon® (Labsphere USRS-99-020).

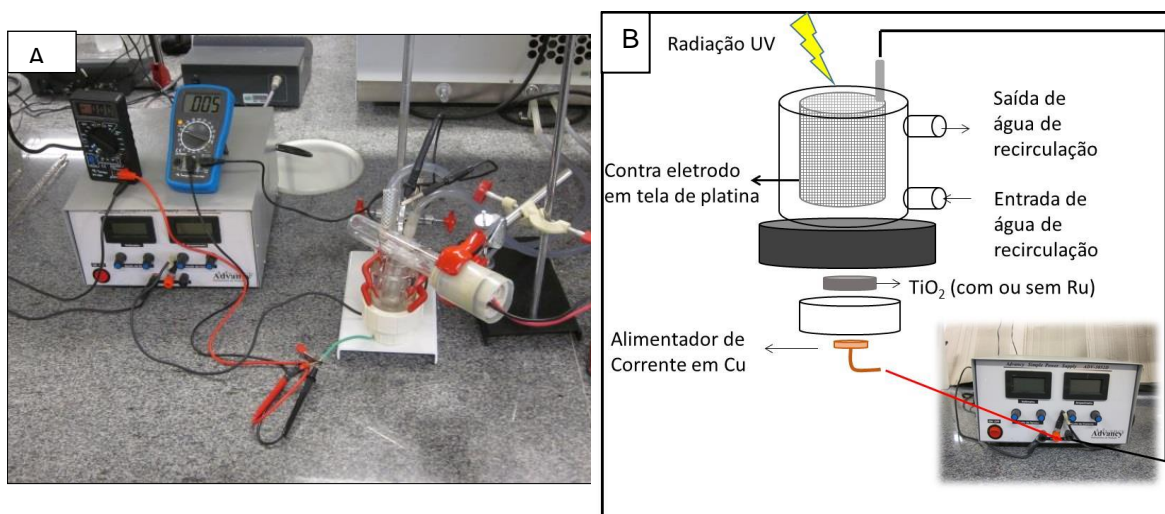
### 3.6 Degradação do fungicida Carbendazim empregando nanotubos de $\text{TiO}_2$ , com e sem a modificação com Ru.

Neste estágio foram avaliados o emprego dos arranjos de óxidos nanotubulares (auto-organizados) modificados com Ru, a sua eficiência na degradação do composto orgânico Carbendazim através do monitoramento do teor de carbono orgânico total (COT) e sua concentração em função da absorbância, em 281 nm. Os ensaios foram realizados em uma célula de vidro de compartimento único, contendo uma solução de concentração conhecida do fungicida carbendazim ( $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), onde foi incidida radiação UV de 80 W.



A solução de trabalho foi obtida a partir de uma solução estoque, contendo  $1.10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de carbendazim. Essa solução foi preparada com água deionizada e reagente padrão analítico (Fluka analytical, Carbendazim Pestanal®) com pureza de 99,7% e peso molecular de  $191,19 \text{ g mol}^{-1}$ . A solução estoque foi mantida no escuro e nenhuma alteração no composto orgânico foi observada durante os ensaios experimentais. Essa estabilidade do carbendazim também foi observada por Patrick Mazellier *et al.* (2002) numa faixa de pH 2 a 10.

Três tipos de tratamentos foram investigados: a Fotólise, que é a degradação através da irradiação ultravioleta; a Fotocatálise, que é a degradação através da irradiação ultravioleta num semicondutor, no caso o  $\text{TiO}_2$ , e a Fotoeletrocatalise, que é a degradação com a irradiação ultravioleta, na presença de um semicondutor aplicando-se um potencial de 1,5V. Nestes últimos processos também avaliou-se o semicondutor de  $\text{TiO}_2$  com e sem a presença de Ru. A Figura 3.5 ilustra o sistema para a realização dos ensaios de Fotólise, Fotocatálise, Fotoeletrocatalise.

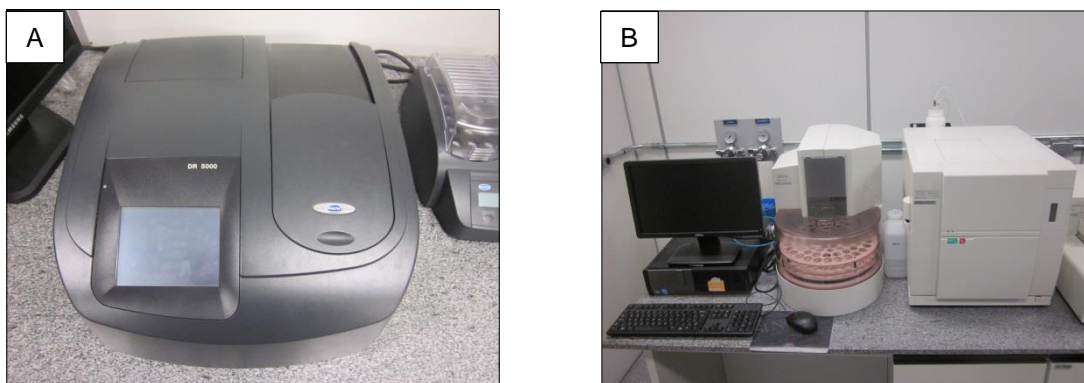


**Figura 3.5:** A. Aparato experimental para os ensaios de Fotólise, Fotocatálise e Fotoeletrocatalise. Destaque: Célula eletroquímica usada nos ensaios de destruição do fungicida. B. Esquema da célula usada nos ensaios.

Para o monitoramento da concentração do carbendazim foram retiradas alíquotas em tempos pré-determinados ao longo dos experimentos de degradação, enquanto que a redução da carga orgânica foi obtida pela análise das amostras iniciais e finais de cada ensaio. O tempo de cada experimento foi de 4 horas. Para as análises de concentração do composto orgânico e carga



orgânica da solução foram empregados um espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR 5000 e um analisador de Carbono Orgânico Total (da sigla em inglês TOC), da marca Shimadzu, modelo VCPN, respectivamente, como mostrado na Figura 3.6.



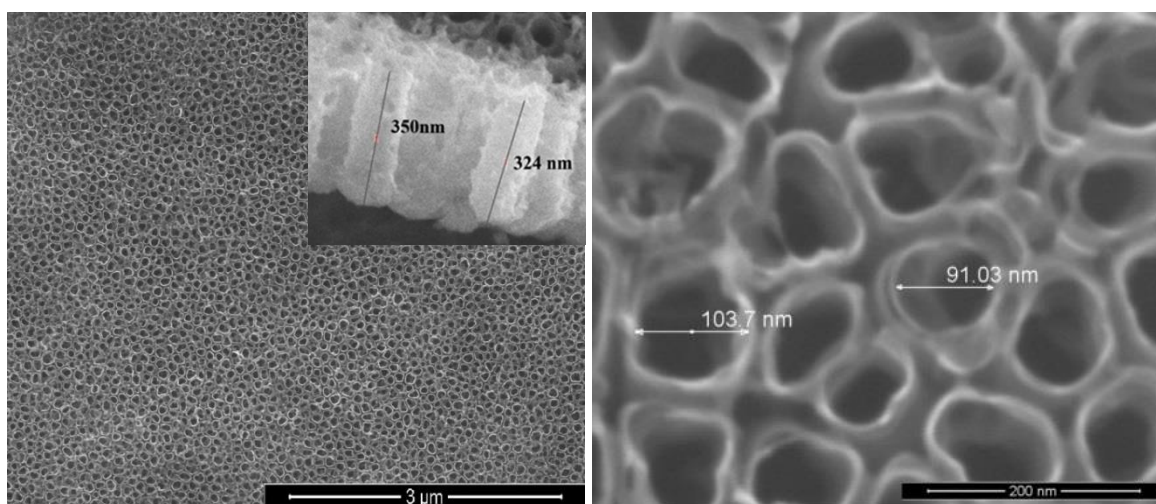
**Figura 3.6:** A. Espectrofotômetro usado para a obtenção das medidas de absorvância; B. Analizador de COT, da marca Shimadzu, modelo V-CPN.

## 4. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios de confecção dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , via processo de anodização seguido de um tratamento térmico; do processo de modificação das nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  com Ru; da caracterização das propriedades fotoquímicas das nanoestruturas de  $\text{TiO}_2$  decorados com Ru; e do desempenho desses arranjos de nanotubos na fotodegradação do fungicida carbendazim.

### 4.1 Obtenção e caracterização dos nanotubos via processo de anodização

A Figura 4.1 apresenta as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG) das amostras de Ti após o processo de anodização, empregando uma solução de HF 0,3% (v/v), potencial constante de 20 V, durante 2 horas, com rampa de potencial de  $2 \text{ V min}^{-1}$  nos 10 minutos iniciais. Nota-se a formação de uma camada nanoestruturada de óxido organizada e com aspecto de nanotubos sobre toda a superfície do substrato de Ti puro. Os nanotubos obtidos foram apresentados comprimento de  $323 (\pm 18) \text{ nm}$  e diâmetro interno e externo de aproximadamente 91 nm e 104 nm, respectivamente.

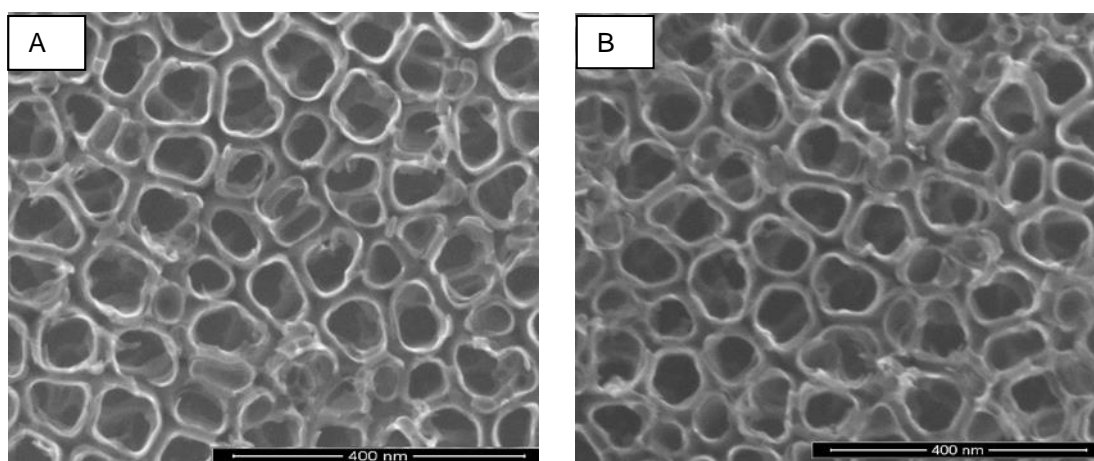


**Figura 4.1:** Micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução (MEV-FEG) das amostras de Ti puro confeccionadas via processo de anodização, em solução aquosa de HF 0,3% (v/v) durante 2 horas, a potencial constante de 20 V, em diferentes aumentos. Destaque comprimento dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

## 4.2 Tratamento térmico dos óxidos nanoestruturados sob atmosfera de ar

As estruturas nanotubulares obtidas durante o processo de anodização apresentam arranjo atômico amorfo, sem estrutura cristalina definida. Para a obtenção de uma estrutura cristalina altamente ordenada, os óxidos nanoestruturados foram submetidos ao processo de recozimento em forno de aquecimento resistivo, sob ar atmosférico, à temperatura de 350°C, por 30 minutos e posterior subida a temperatura de 450°C, durante 2,5 horas, com uma rampa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup>.

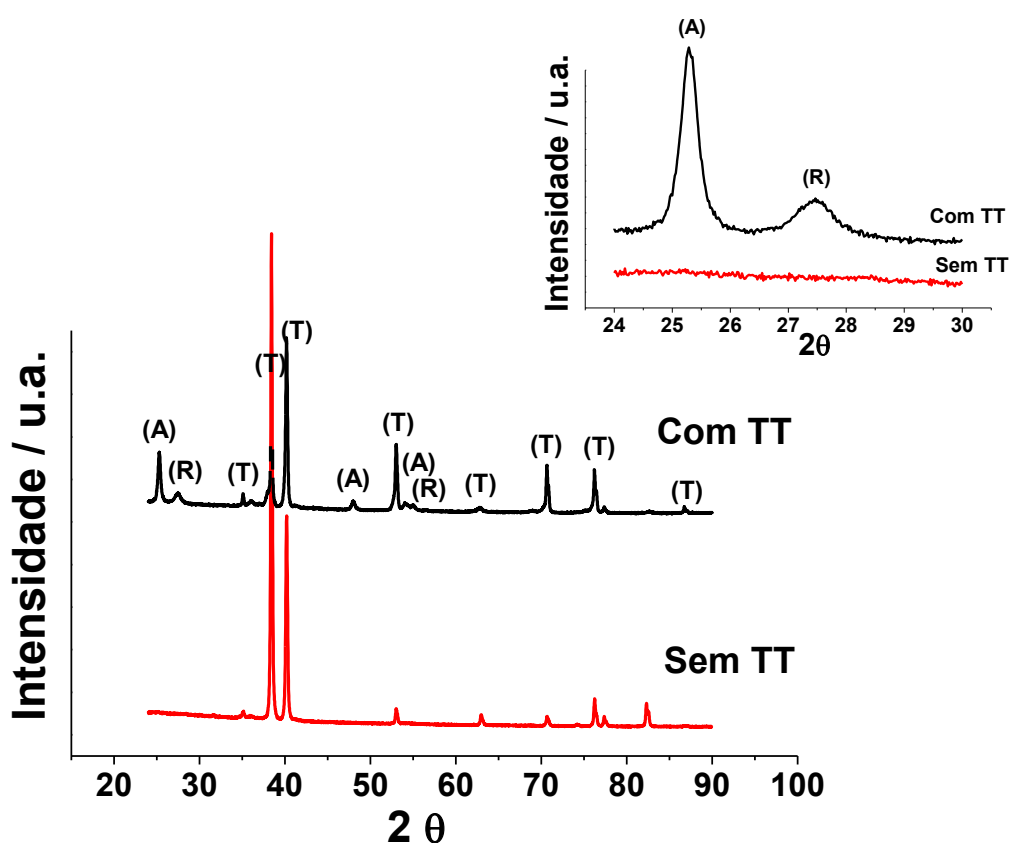
A Figura 4.2 mostra os nanotubos antes e após o tratamento térmico. Microscopicamente não houve alteração das características morfológicas dos nanotubos, assim como observado nos trabalhos de Varghese *et al* (2002).



**Figura 4.2:** Micrografias dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> (A) antes e (B) após o tratamento térmico em forno mufla sob atmosfera de ar, a temperatura de 450°C, durante 2,5 horas.

A amostra de TiO<sub>2</sub> tratada termicamente foi submetida à análise de difração de raios-X, e foi verificada uma maior presença da fase anatase (A) quando 2 $\theta$  é igual a 25° e indícios da fase rutilo em 27°, como mostra a Figura 4.3. Já na amostra sem tratamento térmico não há picos presentes, caracterizando a presença de um arranjo amorfo. Comparando os difratogramas, numa faixa de 20 a 30 graus, tais picos ficam mais visíveis.

Segundo Varghese *et. al* (2002), a temperatura de 450°C garante que a fase anatase esteja presente em toda amostra. À medida que a temperatura vai aumentando, a energia necessária para os átomos se rearranjarem também vai aumentando, e, a partir da temperatura de 480°C, a quantidade da fase anatase torna-se inferior a presença da fase Rutilo. Após 600°C, não há mais a presença da fase anatase.



**Figura 4.3** Difratogramas de Raios-X das amostras Ti puro revestidas com uma camada de óxido nanotubular com e sem tratamento térmico (TT) a 450°C durante 2,5 horas e resfriamento lento. Destaque para  $2\theta$  entre 20° e 30°. A, R e T representam Anatase, Rutilo e Titânio, respectivamente.

#### 4.3 Modificação da camada nanotubular de $\text{TiO}_2$ com Ru

O processo de modificação de nanoestruturas é um processo que visa a redução da taxa de recombinação das cargas fotogeradas e a diminuição da

energia de *band gap* ( $E_{bg}$ ) para o maior aproveitamento do espectro visível da luz. Nesse estudo essa modificação foi investigada com Rutênio via processo de eletrodeposição, após processo de anodização e tratamento térmico das amostras.

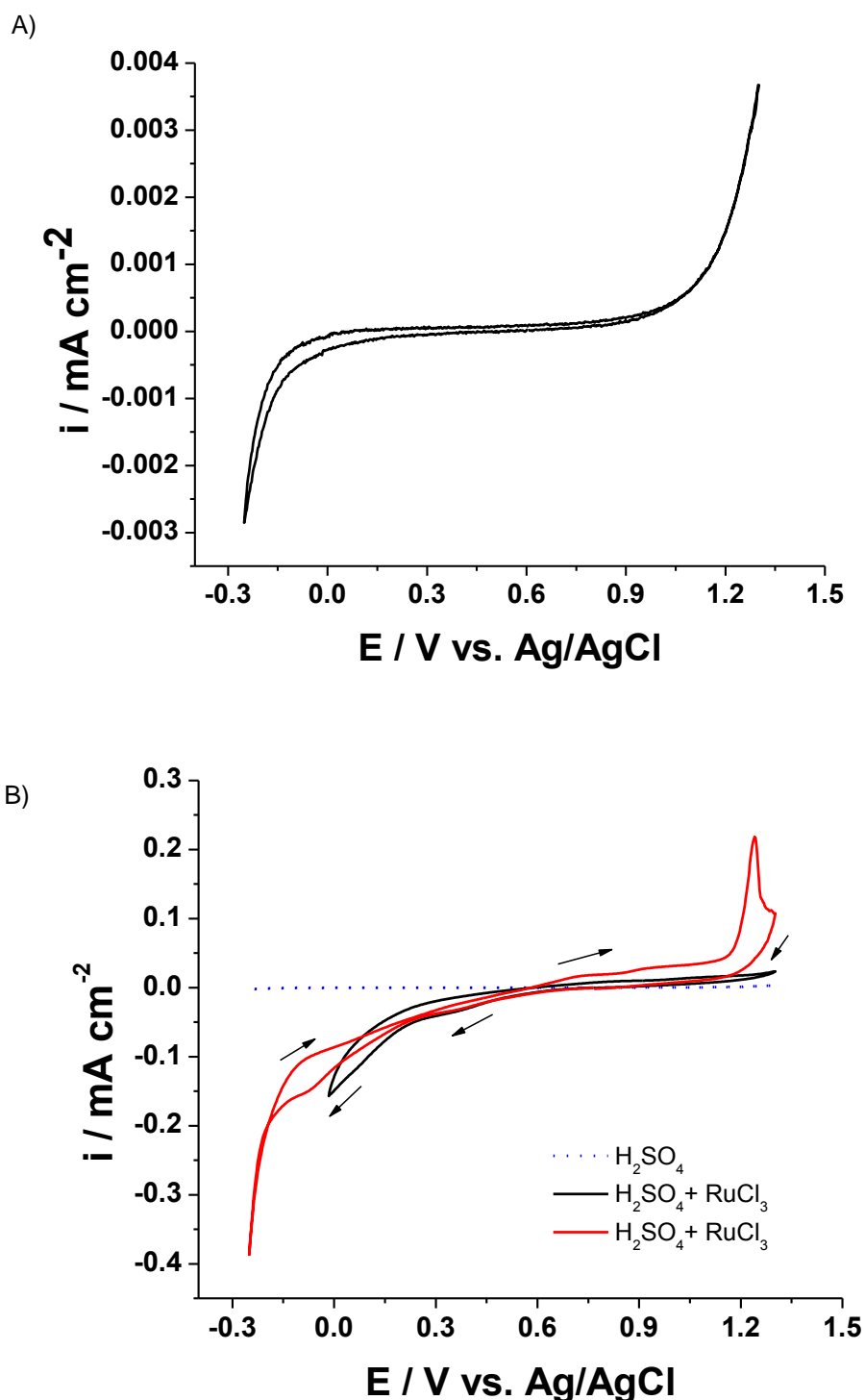
Inicialmente foram realizados estudos voltamétricos em amostras de Ti contendo uma camada de óxido, a fim de verificar qual a faixa de potencial a ser estudada para a determinação do melhor potencial de eletrodeposição do íon Ru.

#### **4.3.1 Estudo Voltamétrico do Ti revestido com uma camada compacta de óxido**

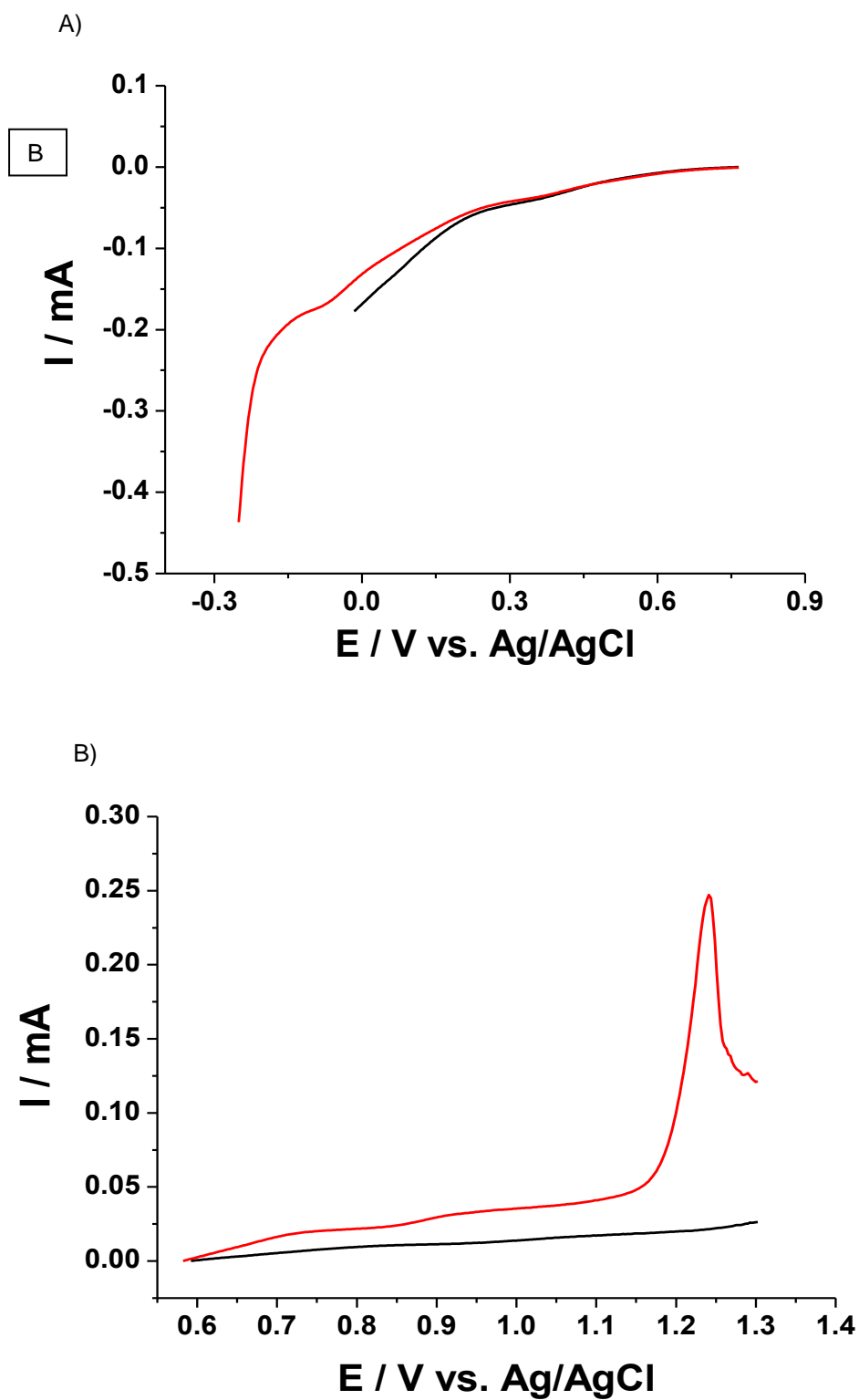
A Figura 4.4 mostra as curvas voltamétricas na faixa de potencial de -0,25 a 1,3V vs. Ag/AgCl, sob velocidade de varredura de  $1\text{mV s}^{-1}$ , realizadas numa célula de três eletrodos contendo o eletrodo de Ti revestido com uma camada compacta de  $\text{TiO}_2$ , crescido sob potencial constante de 1,3 V vs. Ag/AgCl durante 900 segundos, o contra-eletrodo de Platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl, empregando uma solução de ácido sulfúrico  $0,5\text{ mol L}^{-1}$ , sem e com a presença de cloreto de rutênio na concentração de  $0,02\text{ mol L}^{-1}$ , borbulhada com  $\text{N}_2$  durante 30 minutos. As curvas voltamétricas da Figura 4.4-B foram obtidas a partir de um único ensaio de voltametria cíclica, partindo do potencial de equilíbrio de aproximadamente 0,6 V vs. Ag/AgCl, indo em direção ao potencial de -0,015 V e depois para 1,3 V vs. Ag/AgCl, voltando novamente para potenciais mais negativos até atingir -0,25 V e retornando ao potencial de 1,3 V vs. Ag/AgCl, finalizando no potencial de equilíbrio. Verifica-se que na presença do sal de rutênio há um aumento dos valores de corrente de redução a partir do potencial de 0,35 V vs. Ag/AgCl, assim como a presença de dois patamares de redução entre os potenciais de -0,15 a 0,20V vs. Ag/AgCl. A partir do potencial de -0,17V vs. Ag/AgCl há um aumento brusco nos valores de corrente de redução na presença de rutênio, provavelmente devido ao favorecimento da reação de desprendimento de hidrogênio causado pelo Ru depositado.

Objetivando uma análise minuciosa na região entre os potenciais de -0,17 a 0,5 V vs. Ag/AgCl e 0,6 a 1,3 V vs. Ag/AgCl é apresentado na Figura 4.5 um destaque da curva de redução e de oxidação do voltamograma cíclico da Figura

4.4-B. Dois patamares de redução são observados na Figura 4.5-A, embora o primeiro patamar não esteja bem definido. Enquanto que nas curvas de oxidação apenas um pico significativo aparece no potencial de 1,24 V vs. Ag/AgCl.



**Figura 4.4:** Voltametria Cíclica empregando solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L<sup>-1</sup>, (A) na ausência e (B) na presença de 0,02 mol L<sup>-1</sup> de RuCl<sub>3</sub>, empregando Ti revestido com uma camada de TiO<sub>2</sub> compacta e contra eletrodo de Platina. Velocidade de varredura de 1 mV s<sup>-1</sup> em solução borbulhada com nitrogênio durante 30 minutos. Área geométrica exposta do eletrodo de trabalho: 1,13 cm<sup>2</sup>.



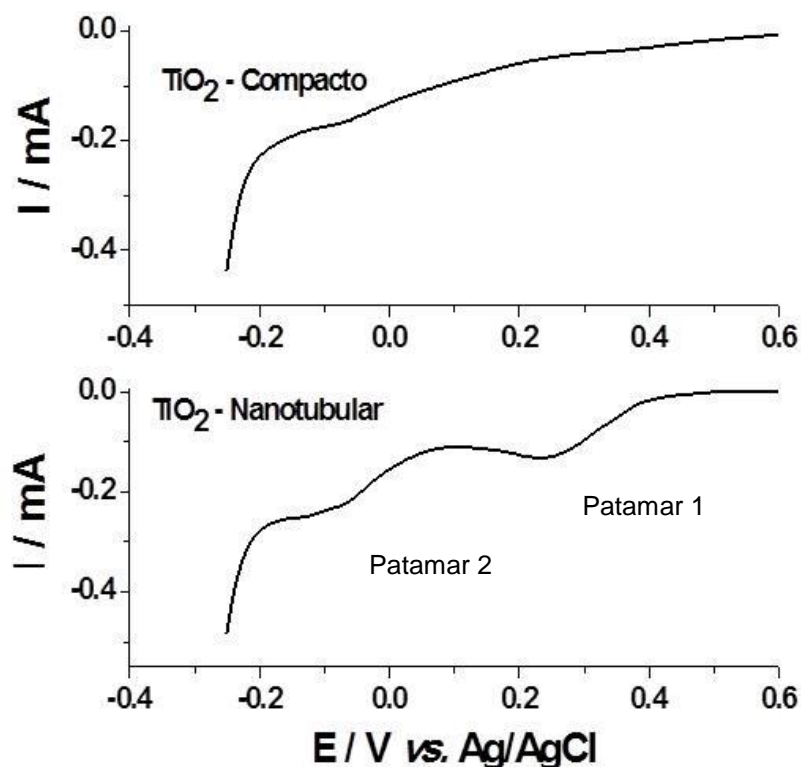
**Figura 4.5.** Destaque da voltametria cíclica da Figura 4.4-B nos potenciais de (A) redução e (B) oxidação. Velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  em solução borbulhada com nitrogênio durante 30 minutos. Área geométrica exposta do eletrodo de trabalho:  $1,13 \text{ cm}^2$ .

#### 4.3.2 Estudo Voltamétrico do Ti revestido com uma camada de óxido nanotubular

No ensaio empregando amostras de nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , a etapa de criação de uma camada de óxido compacta via técnica amperométrica foi substituída por uma etapa de anodização a potencial constante de 20V durante 2 horas. Na sequência fez-se um tratamento térmico a  $450^\circ\text{C}$  para cristalização da camada de óxido e depois foram realizados estudos de voltametria linear com a solução contendo o cloreto de rutênio.

A Figura 4.6 mostra as curvas voltamétricas na faixa de potencial de 0,6 a -0,25 V vs. Ag/AgCl, sob velocidade de varredura de  $1\text{mV s}^{-1}$ , realizadas numa célula de vidro contendo três eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho de Ti com nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , o contra-eletrodo de Platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl, empregando solução de ácido sulfúrico  $0,5\text{ mol L}^{-1}$ , com a presença de cloreto de rutênio na concentração de  $0,02\text{ mol L}^{-1}$ . Como pode-se observar, a curva de redução apresenta dois picos de redução nas faixas de potencial próximo ao observado na Figura 4.5-A, com intensidades de corrente maior daquela obtida para amostra de Ti com uma camada de óxido compacta, devido a maior área superficial da camada de  $\text{TiO}_2$  nanoestruturada.

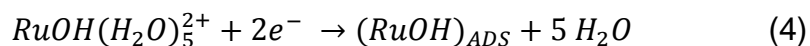




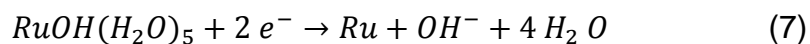
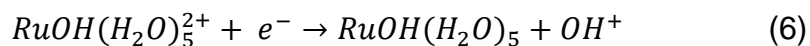
**Figura 4.6.** Curvas voltamétricas obtidas em Ti revestido com uma camada de óxido compacta e uma estrutura nanotubular. Solução de ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  com  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{RuCl}_3$ . Velocidade de Varredura:  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . Área exposta da amostra:  $1,13 \text{ cm}^2$ .

Os patamares de corrente da Figura 4.6 demonstram reações controladas por transferência de massa, embora nas regiões que antecedem cada patamar, as reações estão sob controle misto. A resposta de corrente como uma função do potencial apresentada na Figura 4.6, demonstra que a reação  $\text{Ru(III)} \rightarrow \text{Ru}$  ocorre em duas etapas e que duas rotas devem ser consideradas, de acordo com as seguintes equações:

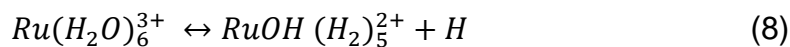
Rota I:



Rota II:



onde o Ru é considerado estar na forma de cátion solvatado por várias, geralmente seis, moléculas de água, apresentando um equilíbrio segundo a equação 8 (Pletcher, 1991):



Provavelmente a primeira reação de cada rota, refere-se ao primeiro patamar, e a segunda, refere-se ao segundo patamar do voltamograma da Figura 4.6. Para a identificação de qual rota está ocorrendo no processo de eletrodeposição estudado, um estudo de cálculos de número de elétrons trocados em cada patamar foi realizado. No entanto, pode-se concluir que independente da rota de deposição do Ru, o segundo patamar refere-se a eletrodeposição de Ru metálico.

#### 4.3.3. Cálculo do número de elétrons trocados nos patamares de eletrodeposição de Ru.

A corrente em qualquer potencial na região de controle misto é dada pela equação cinética (Pletcher, 1991):

$$-I = n F k C_{x=0} \quad (9)$$

onde  $n$  é o número de elétrons trocados,  $F$  é a constante de Faraday (96500 C mol<sup>-1</sup>),  $k$  é a constante de transferência de carga e  $C_{x=0}$  é concentração da espécie química na superfície do eletrodo.

Pela equação do modelo difusional de Nernst:

$$-I = n F k_m (C_{x=0} - C_{x=\infty}) \quad (10)$$

onde  $k_m$  é a constante de transferência de massa e  $C_{x=\infty}$  é concentração da espécie química no seio da solução.

Igualando as equações (9) e (10), tem-se:

$$C_{x=0} = k_m \frac{C_{x=\infty}}{k + k_m} \quad (11)$$

Substituindo (11) em (9), tem-se,

$$\frac{-1}{I} = \frac{1}{n F k_m C_{X=\infty}} + \frac{1}{n F k C_{X=\infty}} \quad (12)$$

que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\frac{-1}{I} = \frac{1}{I_{lim}} + \frac{1}{I_{cin}} \quad (13)$$

onde,  $I_{lim}$  é a corrente limite e  $I_{cin}$  é a corrente cinética. Rearranjando os termos e isolando a corrente cinética, tem-se:

$$-I_c = \frac{I_{lim} I}{I + I_{lim}} \quad (14)$$

Sabendo-se que:

$$I_{cin} = I_0 \exp\left(\frac{\alpha n F}{R T}\right) E \quad (15)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de transferência ou de simetria,  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura e  $E$  o potencial aplicado. Substituindo a Equação (15) na equação (14), e aplicando o Logaritmo Neperiano, obtém-se, para a reação de redução:

$$\ln \frac{I_{lim} I}{I - I_{lim}} = constante - \frac{\alpha n F}{R T} E \quad (16)$$

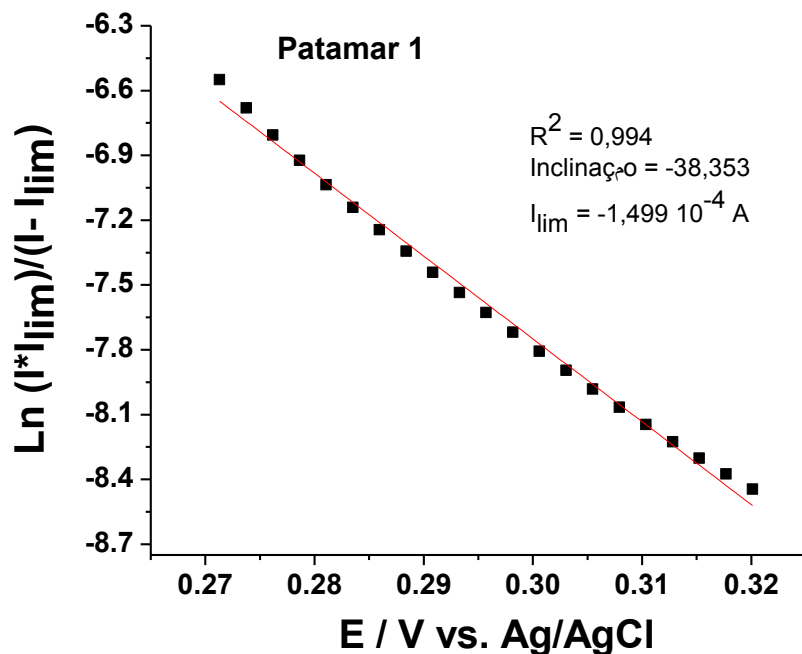
e para a reação de oxidação, obtém-se a equação:

$$\ln \frac{I_{lim} I}{I_{lim} - I} = constante + \frac{\alpha n F}{R T} E \quad (17)$$

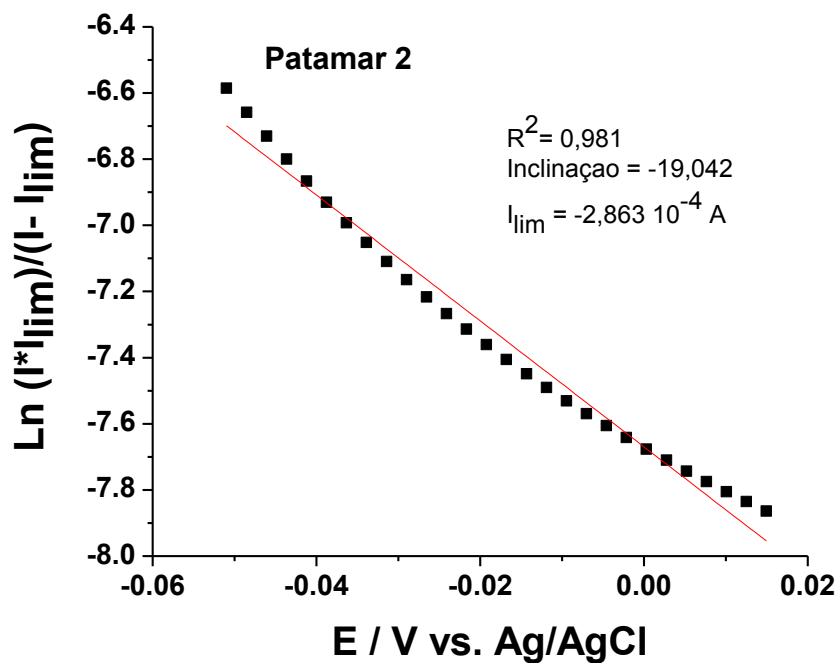
A partir da curva de redução da Figura 4.6, obtida para nanotubos de  $TiO_2$  empregando solução de  $H_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$  com 0,02 mol  $L^{-1}$  de  $RuCl_3$ , foi aplicada a equação (16) no primeiro e segundo patamar de redução nos

intervalos de 0,271 a 0,320 V vs. Ag/AgCl e -0,051 a 0,015 V vs. Ag/AgCl, respectivamente, e obteve-se os gráficos de  $\ln \frac{I_{lim}I}{I - I_{lim}}$  para o primeiro e segundo patamar, como mostra a Figura 4.7.

A)



B)



**Figura 4.7:** Gráfico  $\ln \frac{I_{lim}I}{I - I_{lim}}$  em relação ao potencial aplicado para (A) o primeiro e (B) segundo patamar de redução do gráfico da Figura 4.6, empregando TiO<sub>2</sub> nanotubular.

Fazendo-se um ajuste linear, obteve-se uma reta com coeficiente angular de -38,353 A e -19,042 A para o primeiro e segundo patamar, respectivamente. Igualando esses coeficientes a  $\frac{\alpha n F}{R T}$ , obtém-se um valor de  $\alpha n = 0,98$  para o primeiro patamar e  $\alpha n = 0,49$  para o segundo patamar.

Considerando um valor de coeficiente de transferência ( $\alpha$ ) igual a 0,5, obtém-se um valor de  $n$  de aproximadamente 2, para o primeiro patamar e de 1 para o segundo patamar. Logo, o fenômeno de eletrodeposição do Ru se dá pela rota I, representado pelas equações (5) e (6).

#### 4.3.4 Eletrodeposição de Ru sobre nanotubos de $\text{TiO}_2$

Devido à importância em controlar a quantidade de Ru depositado, e comprovar a rota anteriormente identificada, alguns valores de potencial foram selecionados e realizado ensaio a potencial constante durante 1800 segundos, empregando uma solução de ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  contendo  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{RuCl}_3$ , borbulhada com  $\text{N}_2$  durante 30 minutos, e catodo de Ti revestido com uma camada nanotubular de  $\text{TiO}_2$ . Os valores de potencial correspondentes ao primeiro e segundo patamar de redução foram obtidos do início da região do controle misto até o final do patamar.

A Tabela 2 e 3 apresentam os valores de corrente e porcentagem de dispersão do Ru depositado nos potenciais selecionados, referentes ao patamar 1 e 2, respectivamente. Verifica-se de acordo com a sensibilidade da técnica de WDS a porcentagem atômica relativa de Ru depositado sobre os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  só passa a ser detectada a partir de -0,100V.

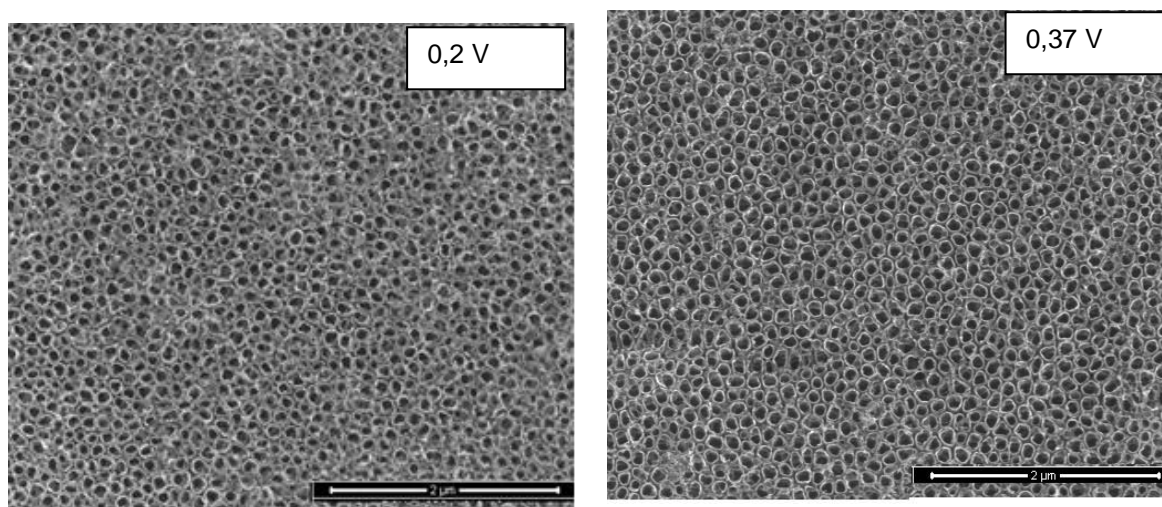
**Tabela 2:** Porcentagem de dispersão do Ru referente ao patamar 1.

Potenciais – Patamar 1 (V vs. Ag/AgCl)	0,2	0,25	0,29	0,33	0,37
Corrente em Est. Estac./A	$-7,10 \cdot 10^{-5}$	$-5,9 \cdot 10^{-6}$	$-1,62 \cdot 10^{-5}$	$-1,62 \cdot 10^{-5}$	$-6,82 \cdot 10^{-6}$
Carga de Deposição/C	-0.06114	-0.0115	0.00801	0.02424	0.01492
at% de Ru via WDS	ND	ND	ND	ND	ND

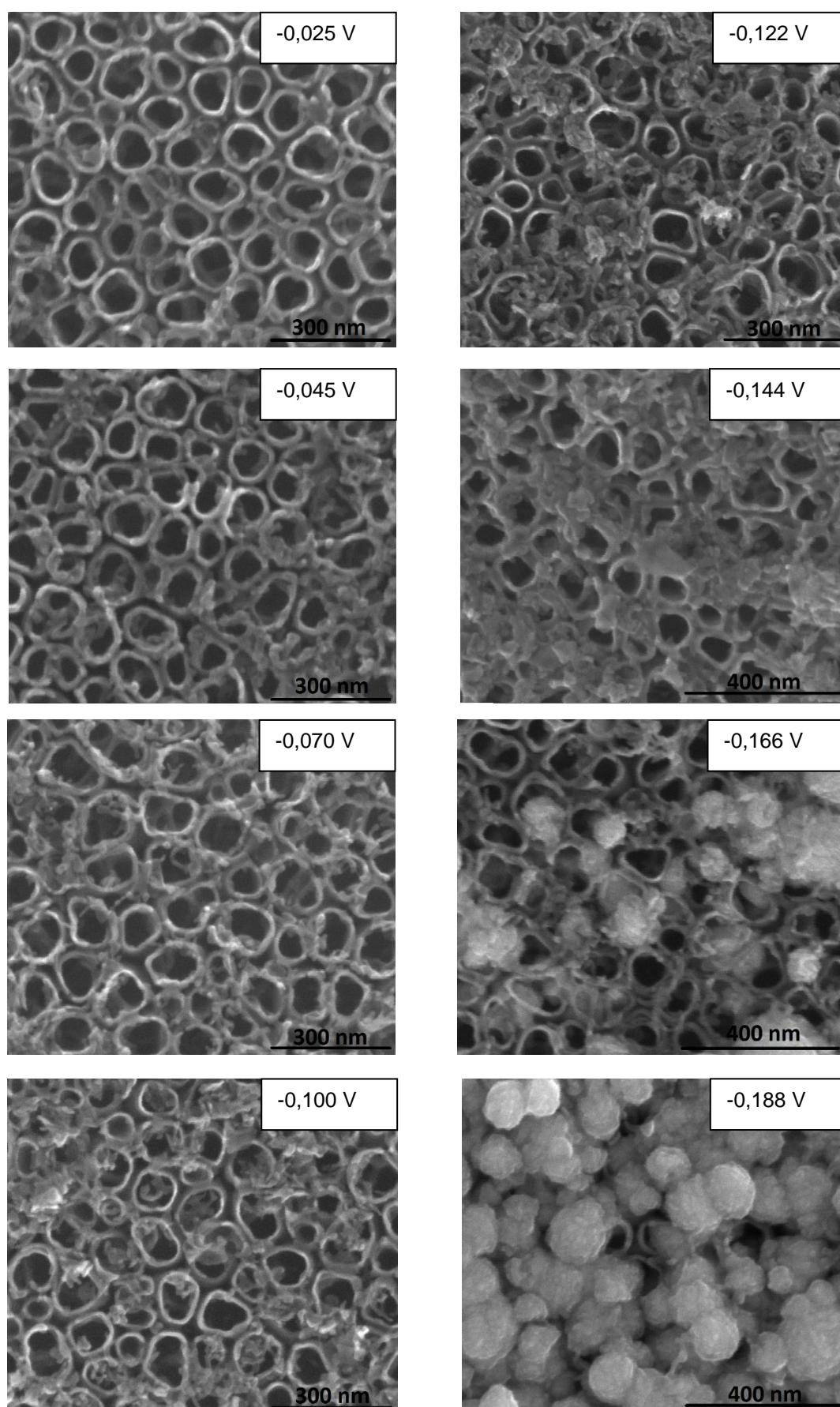
**Tabela 3:** Porcentagem de dispersão do Ru referente ao patamar 2.

Potenciais – Patamar 2  (V vs. Ag/AgCl)	-0,025	-0,045	-0,070	-0,100	-0,122	-0,144	-0,166	-0,188
Corrente em Est. Estac./A  ( $\times 10^{-5}$ )	6,0	7,4	8,4	14,0	7,4	6,0	45,0	59,0
Carga de Deposição/C	0,17	0,19	0,21	0,30	0,20	0,19	0,69	1,06
% de Ru via WDS	ND	ND	ND	0,004 ( $\pm 0,001$ )	0,006 ( $\pm 0,003$ )	0,021 ( $\pm 0,01$ )	1,18 ( $\pm 0,04$ )	6,44 ( $\pm 2,70$ )

A Figura 4.8 e 4.9 apresentam as imagens de MEV de alta resolução para os depósitos obtidos nos potenciais selecionados, do patamar 1 e 2;



**Figura 4.8:** Micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras modificadas com Ru nos valores de potencial de redução identificados nas imagens, referentes ao primeiro patamar de redução. Tempo de eletrodeposição de 30 minutos.



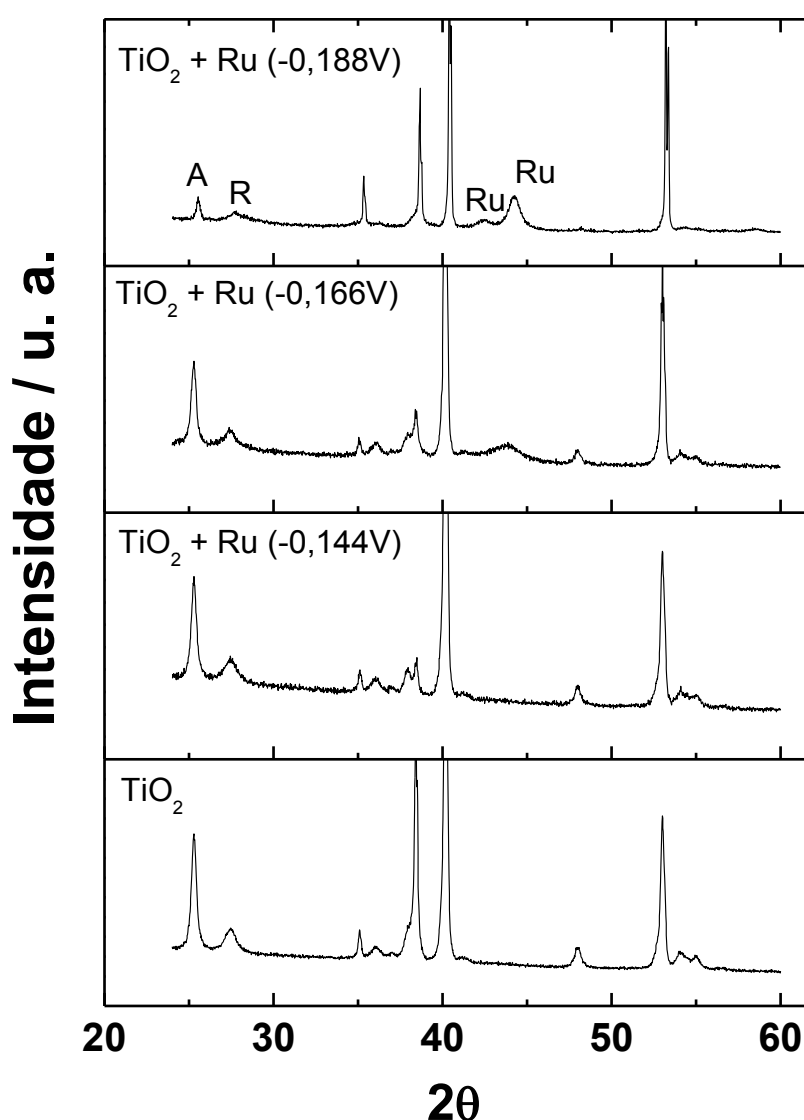
**Figura 4.9:** Micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras modificadas com Ru nos valores de potencial de redução identificados nas imagens, referentes ao segundo patamar de redução. Tempo de eletrodeposição de 30 minutos.

A partir dos resultados de WDS e fotos de MEV-FEG ilustradas na Figura 4.8, observou-se que no patamar 1, não houve depósitos de Ru sobre os nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , enquanto que, pelas imagens da Figura 4.9 verifica-se que no patamar 2, foi verificado um aumento na quantidade de Ru disperso sobre os nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , com o crescimento dos valores de potencial aplicado.

Usando a técnica de MEV-FEG, a Figura 4.9 mostra imagens dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  após a modificação com Ru empregando os potenciais selecionados no patamar 2. No potencial de  $-0,025\text{ V}$ , não há uma evidência clara da decoração, apesar do aumento usado para sua observação. No potencial de  $-0,045\text{ V}$ , é possível notar o Ru depositado sobre os nanotubos, sendo parcialmente preenchido no potencial de  $-0,100\text{ V}$ . Entretanto, como pode ser visto nas imagens de MEV-FEG, a partir de  $-0,122\text{ V}$  uma tendência a cobrir a superfície de  $\text{TiO}_2$  é observada, estando completamente bloqueada pelo Ru a  $-0,188\text{ V}$ . Tal cobertura da superfície descaracteriza o processo de modificação. Somado a isso, é importante notar como a corrente em estado estacionário (e carga transferida) reflete as imagens da Figura 4.9. A Tabela 2 mostra um aumento nos valores de corrente em estado estacionário e também na carga transferida até o potencial atingir  $-0,100\text{ V}$ . Isso foi causado pelo aumento na área superficial devido ao processo de nucleação e formação de núcleos crescentes, uniformemente distribuídos nos nanotubos. Reciprocamente, em  $-0,122\text{ V}$  e  $-0,144\text{ V}$ , uma tendência a cobrir a superfície é observada na Figura, causando uma redução de área e diminuição da corrente, como pode ser visto na Tabela 2. No caso da deposição a potencial constante, o valor da corrente em estado estacionário autorregula, de acordo com a área disponível. No potencial de  $-0,166\text{ V}$ , a união e formação dos núcleos de crescimento causam novamente um aumento na área superficial e corrente. Para a deposição no potencial de  $-0,188\text{ V}$  o comportamento da corrente não é diferente e as partículas em formato de couve-flor bloqueiam totalmente a superfície. Como o processo de decoração visa aumentar a foto-resposta dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$ , a cobertura de Ru, mesmo que parcialmente, deve ser evitada. A observação da superfície proporcionada pela técnica de MEV-FEG aponta para a transferência de  $0,3\text{ C}$  a  $-0,100\text{ V}$  de Ru como um candidato operacional a condição de decoração da superfície de  $\text{TiO}_2$ . Essa observação foi confirmada durante os experimentos de fotocorrente, como poderá ser visto na sequência. Após esse ensaio, foram



feitas análises de DRX, com o intuito de caracterizar a decoração. A Figura 4.10 apresenta o DRX das amostras modificadas com Ru nos valores de potencial de redução do segundo patamar de -0,100 V a -0,188 V vs. Ag/AgCl, comparando com o  $\text{TiO}_2$  sem a modificação com Ru. O Ru não é detectado quando depositado no potencial de -0,144 V ou a potenciais mais baixos, enquanto que há a formação de um pico amplo de Ru depositado a -0,166 V mostrando uma cristalinidade muito baixa das partículas de Ru. Apenas no potencial de -0,188 V dois picos mais definidos de Ru aparecem em  $2\theta = 45^\circ$  e  $42^\circ$ .



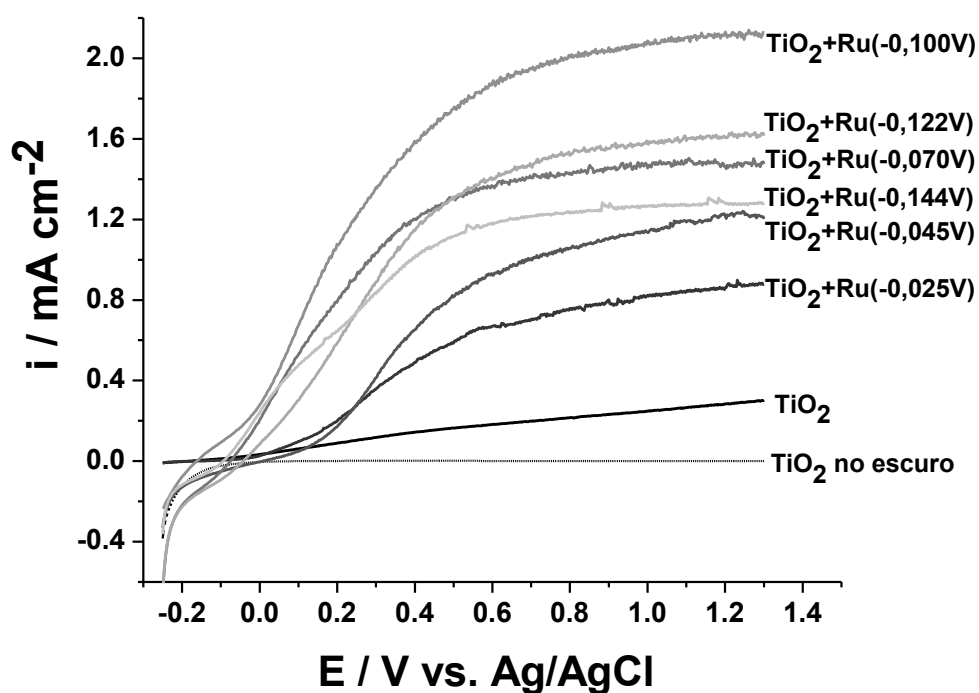
**Figura 4.10:** Difratomogramas das amostras modificadas com Ru nos potenciais identificados na Figura e comparativo do  $\text{TiO}_2$  nanotubular sem a modificação com Ru.

#### 4.3.5 Fotoatividade dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2\text{-Ru}$

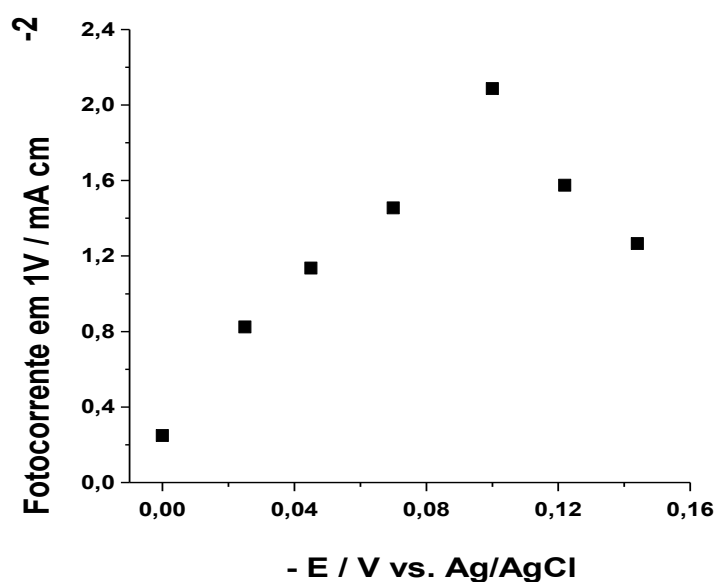
A fotoatividade dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados com Ru foi caracterizada pela medição da sua fotocorrente. Para isso, as amostras foram utilizadas como eletrodo de trabalho em experimentos de voltametria linear usando solução de sulfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2, selecionando a faixa de potencial de  $-0,25 \text{ V}$  a  $1,3 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl.

A Figura 4.11 ilustra o comparativo entre os ensaios de fotoatividade das amostras decoradas com Ru com os valores de potencial da Tabela 2 com relação a não decorada. Observa-se um aumento dos valores de fotocorrente dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados com Ru em relação ao não decorado, independente da quantidade de Ru adicionada. No entanto, ao selecionarmos um valor de potencial de  $1 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl, a fotocorrente apresentou um aumento com a quantidade de Ru depositado até o potencial de  $-0,100 \text{ V}$ , e então, diminuiu com a aplicação de potenciais de deposição maiores, apontando para um ponto ótimo do metal modificador. A queda na eficiência de corrente para valores maiores de potencial de deposição ocorreu em função de um maior depósito de Ru metálico sobre os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  que acabou cobrindo-os quase que na sua totalidade, como observado na Figura 4.9.

A)

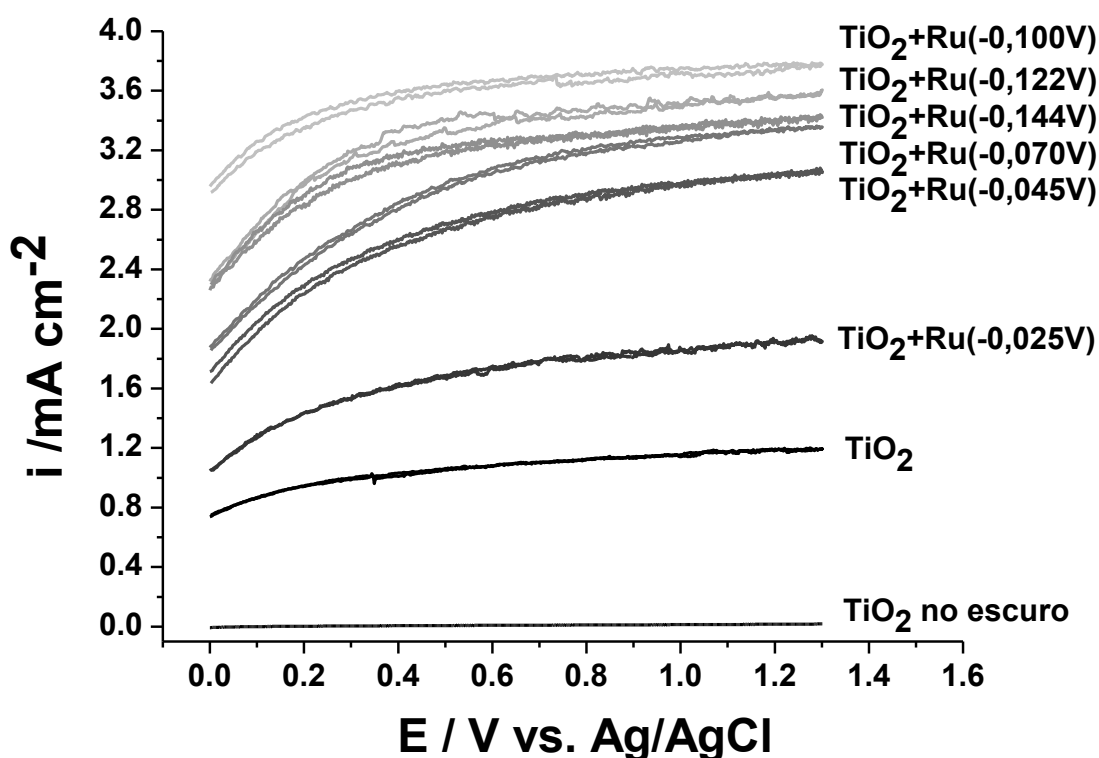


B)



**Figura 4.11:** (A) Curva da fotocorrente em função do potencial durante a varredura linear para amostras modificadas com Ru, representadas pelos potenciais de eletrodeposição durante 30 minutos, e o comparativo sem luz e sem a modificação com Ru. (B) Comportamento da fotocorrente em função do potencial de eletrodeposição no potencial de 1V. Solução:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 2. Temperatura:  $25^\circ\text{C}$ . Velocidade de varredura:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Área geométrica do eletrodo:  $0,282 \text{ cm}^2$

Uma maior atividade fotocatalítica dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificado com Ru foi confirmado quando um composto fácil de oxidar foi usado em um experimento similar em que maiores valores de fotocorrente foram registrados. Uma solução de Formiato de sódio ( $\text{HCOONa}$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  foi usada como eletrólito. Novamente, o eletrodo preparado pela deposição de Ru a  $-0,100 \text{ V}$  apresentou maior atividade, como pode ser visto na Figura 4.12.



**Figura 4.12:** Resposta voltamétrica dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  em função da quantidade de Ru, representado pelo potencial de eletrodeposição, durante a oxidação do formiato de sódio, e o comparativo sem luz e sem a modificação com Ru. Solução:  $\text{HCOONa}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Temperatura:  $25^\circ\text{C}$ . Velocidade de varredura:  $10 \text{ mV s}^{-1}$ . Área exposta geométrica do eletrodo:  $0,282 \text{ cm}^2$ .

#### 4.3.6 Propriedades Fotoquímicas dos nanotubos de $\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2$ modificado com Ru

Para complementar a caracterização das propriedades fotoquímicas dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados com Ru em relação a energia de *band gap* ( $E_{bg}$ ), experimentos de espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis (da sigla em

inglês DRS) foram feitos. A técnica de DRS para determinação da transição eletrônica consiste na excitação óptica dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, registrando a absorbância como função do comprimento de onda (energia). O valor de  $E_{bg}$  é dependente do método de cálculo/extrapolação e do tipo de transição eletrônica óptica (permitida direta, proibida direta ou permitida indireta, proibida indireta). Entre os métodos de extrapolação, a  $E_{bg}$  pode ser estimada pelo gráfico da Absorbância vs. Energia, da função Kubelka-Munk ( $F(R)$ ) vs. Energia, e do  $(F(R)hv)^n$  vs. Energia (Gráfico de Tauc), onde  $n$  reflete o tipo de transição, como citado acima, sendo a última mais usada. Para transições diretas,  $n$  pode assumir valores de 2 ou  $2/3$  para transições permitidas ou proibidas, respectivamente. Para transições indiretas,  $n$  pode ser considerado como  $1/2$  ou  $1/3$ , para transições permitidas ou proibidas, respectivamente (PHILLIPS-INVERNIZZI & DUPONT, 2001; NOWAK, KAUCH & SZPERLICH, 2009; LÓPEZ & GÓMEZ, 2012). Devido à dificuldade de estabelecer experimentalmente o tipo de transição, a literatura apresenta valores da energia de *band gap* controversos do  $TiO_2$ , o que pode diferir até 0,5 V para o pó P25 por exemplo, dependendo do método de extrapolação adotado (LÓPEZ & GÓMEZ, 2012).

Para semicondutores cristalinos, a absorção óptica pode ser avaliada pela função do espectro de Kubelka-Munk, de acordo com a equação (PHILLIPS-INVERNIZZI & DUPONT, 2001; NOWAK, KAUCH & SZPERLICH, 2009; LÓPEZ & GÓMEZ, 2012; RADECKA *et al.* 2008; LUCAS, LIMA & MASCARO, 2015):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (9)$$

onde  $F(R)$  é proporcional a  $\alpha$ , o coeficiente de absorção e  $R$  é a reflectância absoluta para uma dada energia de radiação. Levando em conta o tipo predominante de transição eletrônica na região de absorção próximo a energia de *band gap* ( $n$ ), a equação (9) pode ser reescrita como:

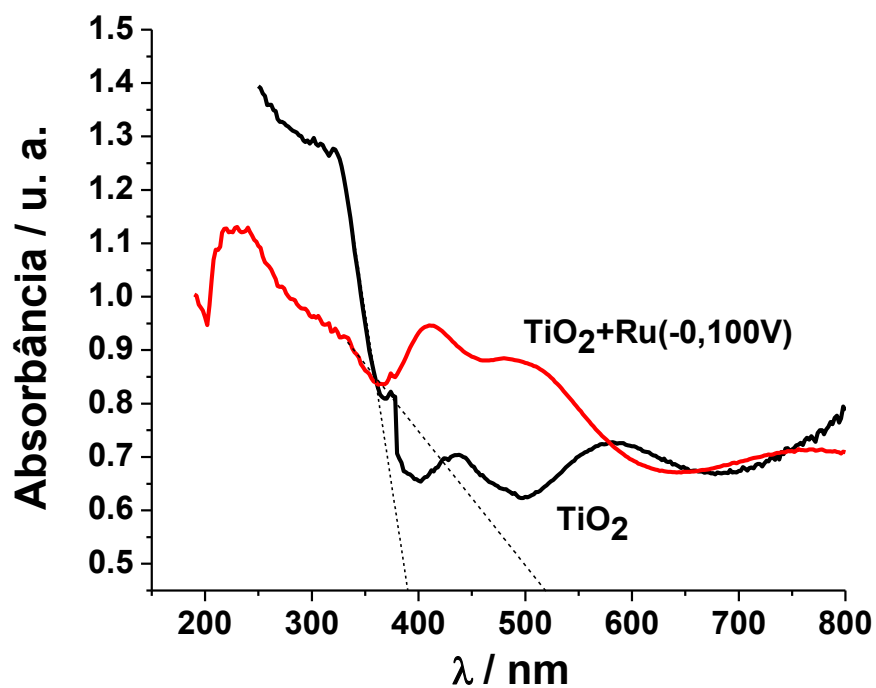
$$(\alpha hv)^n = A(hv - E_g) \quad (10)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da luz incidente,  $A$  é a constante de Kubelka-Munk e  $n$  foi definido acima. Neste trabalho, para a comparação entre nanotubos de  $\text{TiO}_2$  com e sem a modificação com Ru,  $n=1/2$  (transição indireta permitida) foi usada por causa de resultados mais precisos reportados na literatura, mais especificamente para um filme fino de  $\text{TiO}_2$  (RADECKA *et al.* 2008).

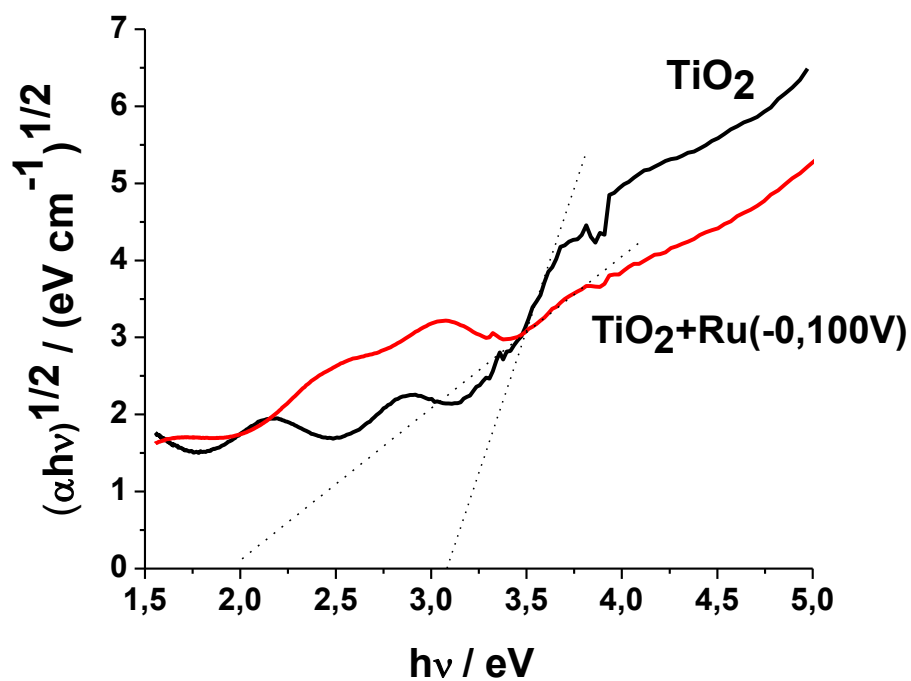
A Figura 4.13 A mostra o espectro de absorbância UV-Vis/NIR como função do comprimento de onda incidente. O espectro apresenta uma maior absorção da luz na região do UV para o  $\text{TiO}_2$  (até 390 nm) do que Ru- $\text{TiO}_2$ . Contudo na presença de Ru essa região de absorção é deslocada para aproximadamente 500 nm, apresentando maior fotoatividade sob a luz visível. Da Figura 4.13 A, o coeficiente de absorção foi calculado usando o software *Grams Spectroscopy* 386-3.02 e um novo gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  como função de  $h\nu$  da Figura 4.13 B permitiu uma estimativa da  $E_{bg}$  para  $\alpha = 0$ .

Os valores de energia de *band gap* foram amplamente relatados na literatura e são sensíveis, não apenas as técnicas de extrapolação, mas também com relação ao método de preparação do  $\text{TiO}_2$  e tamanho das partículas resultantes. Valores variando de 3,56 para 3,72 eV tem sido obtidos para pós nanopartículas até micropartículas, preparadas por diferentes rotas e comparadas a Energia de *band gap* do P25 comercial (LÓPEZ & GÓMEZ, 2012), enquanto que filmes espessos de 200 nm recozidos à anatase, apresentaram valores menores, de 3,04 a 3,28 (RADECKA *et al.* 2008). Os nanotubos de espessura  $323 \pm 18$  nm investigados neste estudo também se enquadram nessa categoria de filmes e, pela extrapolação da porção linear da função de Kubelka-Munk para  $\alpha=0$  na Figura 4.13 B, foi encontrada uma  $E_{bg}$  de 3,11 eV, indicando uma escolha apropriada do valor de  $n$ . Seguindo o mesmo procedimento, a energia de *band gap* de 1,87 eV foi encontrada para nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificado com Ru, uma redução drástica da energia proibida, o que faz desse semiconductor ainda mais atrativo para aplicações ambientais do  $\text{TiO}_2$  baseado no processo fotocatalítico.

A)



B)



**Figura 4.13:** (A) Espectro de Absorção em função do comprimento de onda obtido pela análise de reflectância difusa dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  sem decoração e  $\text{TiO}_2$  decorado com Ru sob o potencial de  $-0,100\text{V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . (B) Gráfico de Tauc para o cálculo da energia de *band gap* para ambos os materiais.

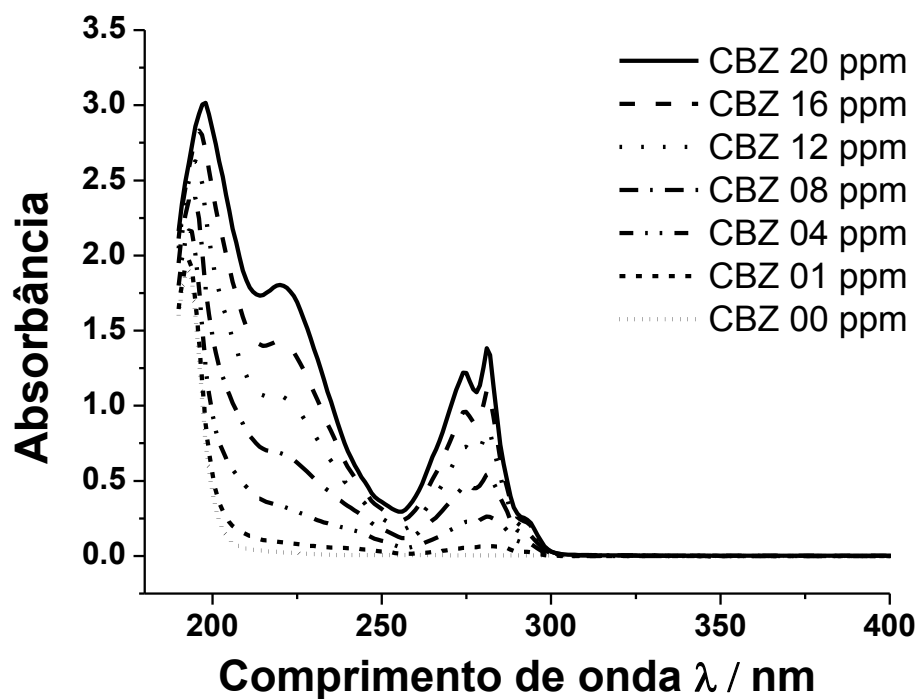
#### 4.4 Degradação do agrotóxico carbendazim empregando nanotubos de TiO<sub>2</sub>, com e sem a modificação com Ru.

Após a produção do eletrodo de TiO<sub>2</sub> modificado com Ru, foi avaliado sua eficiência na degradação do fungicida carbendazim, usando três tipos de ensaios: a Fotólise, a Fotocatálise e a Fotoeletrocatalise.

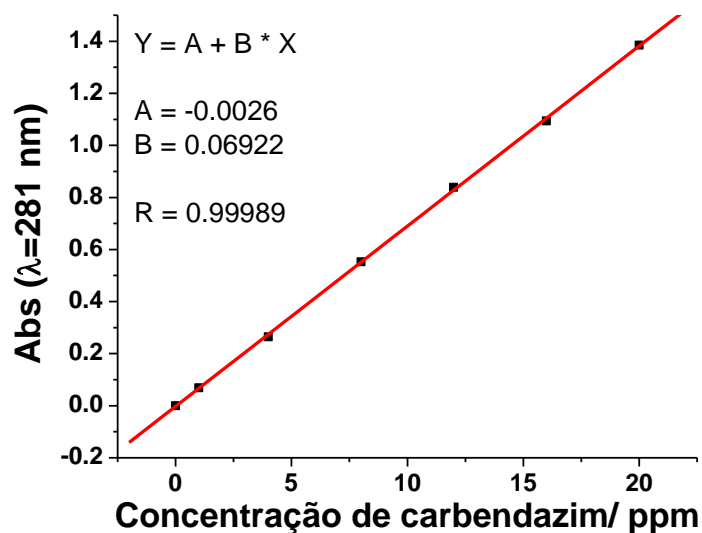
Antes da realização dos ensaios de degradação do carbendazim, foi feita uma curva de calibração do carbendazim em função do comprimento de onda de 281 nm, onde avaliou-se a linearidade do pico de máxima absorbância em função da concentração do carbendazim. Essa curva consistiu na medição de diferentes concentrações do fungicida obtidas pela diluição de uma solução aquosa contendo  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol L}^{-1}$  de carbendazim a partir das alíquotas de 0  $\mu\text{L}$ , 50  $\mu\text{L}$ , 200  $\mu\text{L}$ , 400  $\mu\text{L}$ , 600  $\mu\text{L}$ , 800  $\mu\text{L}$  e 1000  $\mu\text{L}$ , diluídas em um balão de 5 mL com água deionizada. Em seguida, 1 mL de cada uma dessas soluções foi inserido em uma cubeta de quartzo e submetida a uma varredura no espectro do UV-Vis, partindo do comprimento de onda 900 nm até 190 nm, como mostra a Figura 4.14. A Figura 4.15 mostra a curva da concentração de carbendazim em função da absorbância no comprimento de onda 281 nm, obtido dos espectros nas diferentes concentrações de carbendazim. Uma relação linear entre os valores de absorbância em  $\lambda = 281 \text{ nm}$  e concentração do carbendazim é obtido, com um coeficiente de correlação de 0,999. Esta calibração foi feita em duplicata, e a reprodutibilidade dos resultados foi mantida.

De acordo com a Figura 4.15 optou-se em trabalhar com uma concentração de carbendazim de  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Mol L}^{-1}$ , correspondente a uma quantidade de carbono orgânico total 11,3 ppm.



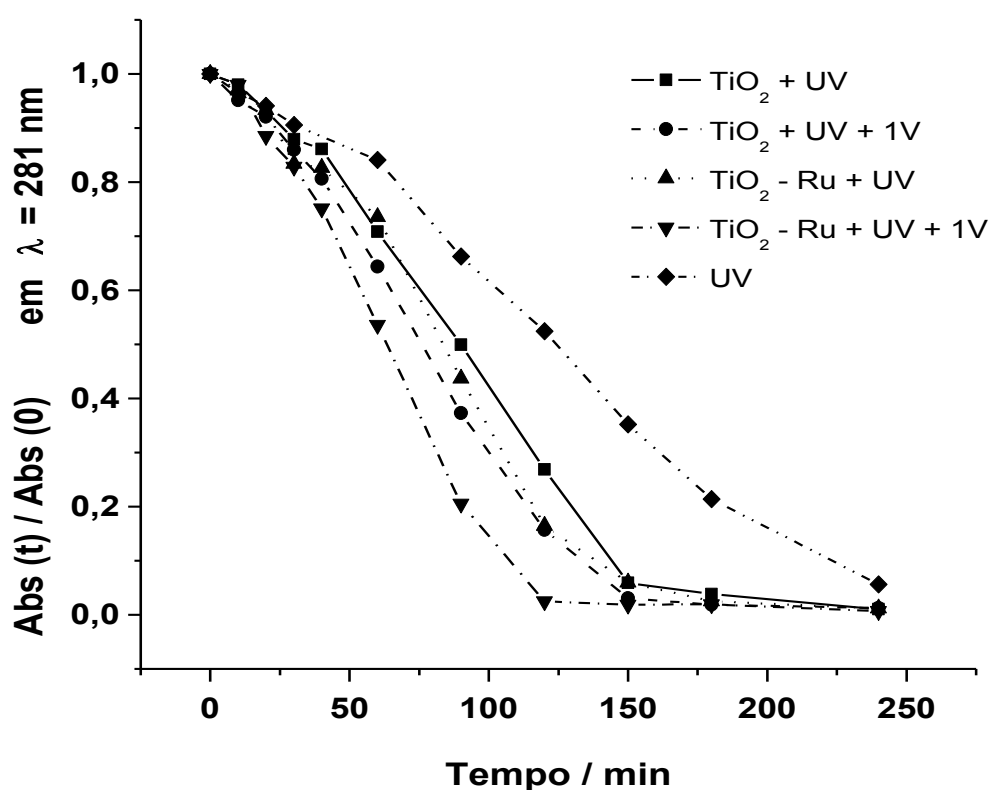


**Figura 4.14** Espectros de Uv-Vis da solução aquosa de carbendazim em ordem decrescente dos valores de absorbância em  $\lambda = 281$  nm, correspondente as seguintes concentrações de carbendazim: 20 ppm, 16 ppm, 12 ppm, 8 ppm, 4 ppm, 1 ppm e 0 ppm.



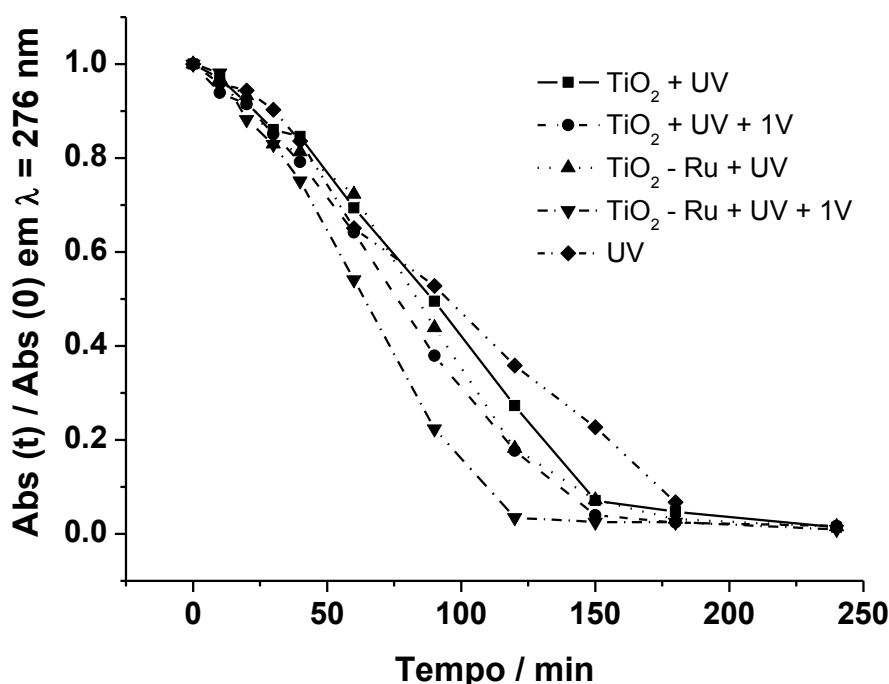
**Figura 4.15:** Curva de concentração do carbendazim em função da absorbância no comprimento de onda 281 nm.

A Figura 4.16 apresenta o decaimento da medida de absorbância do agrotóxico carbendazim durante os três tipos de tratamento investigados, no comprimento de onda de 281 nm. Ao longo dos tratamentos uma queda no valor de absorbância é observado, no entanto, na presença do semiconductor essa queda é mais intensa, muito provavelmente devido a formação do radical hidroxila, um agente altamente oxidante e não seletivo. Comparando o desempenho do tipo de semiconductor empregado na fotodegradação do carbendazim, verifica-se que o eletrodo nanoestruturado de  $\text{TiO}_2$  modificado com Ru apresenta uma maior eficiência de degradação do carbendazim, chegando a valores próximo de zero após 150 minutos de tratamento, enquanto que para o eletrodo de  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado esse tempo ficou em torno de 180 minutos. Com a associação da fotocatalise à aplicação de um potencial externo de 1,0 V, o tempo requerido para atingir valores de absorbância próximo a zero caiu de 150 min para 120 min e de 180 min para 150 min para o eletrodo de  $\text{TiO}_2$  nanoestruturado com e sem modificação com Ru, respectivamente. Isso comprova que a aplicação de um potencial fixo auxilia no escoamento dos elétrons e contribui para evitar o fenômeno de recombinação das cargas, que quando presente, diminui a eficiência do processo. Os espectros correspondentes aos ensaios realizados nesse trabalho encontram-se no apêndice.



**Figura 4.16:** Gráfico da Absorbância Normalizada em  $\lambda = 281 \text{ nm}$  durante os três tipos de tratamentos (fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise) investigados para a degradação do carbendazim. Concentração inicial do carbendazim:  $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$ . Solução:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3,0. Volume da solução: 40 mL. Irradiação UV de 80W.

Outro ponto no espectro que pode ser usado para o monitoramento da degradação do carbendazim é o comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 276 nm. Como mostra a Figura 4.17, uma diminuição da intensidade do pico também é observada com o passar do tempo de forma similar a observada em 281 nm.

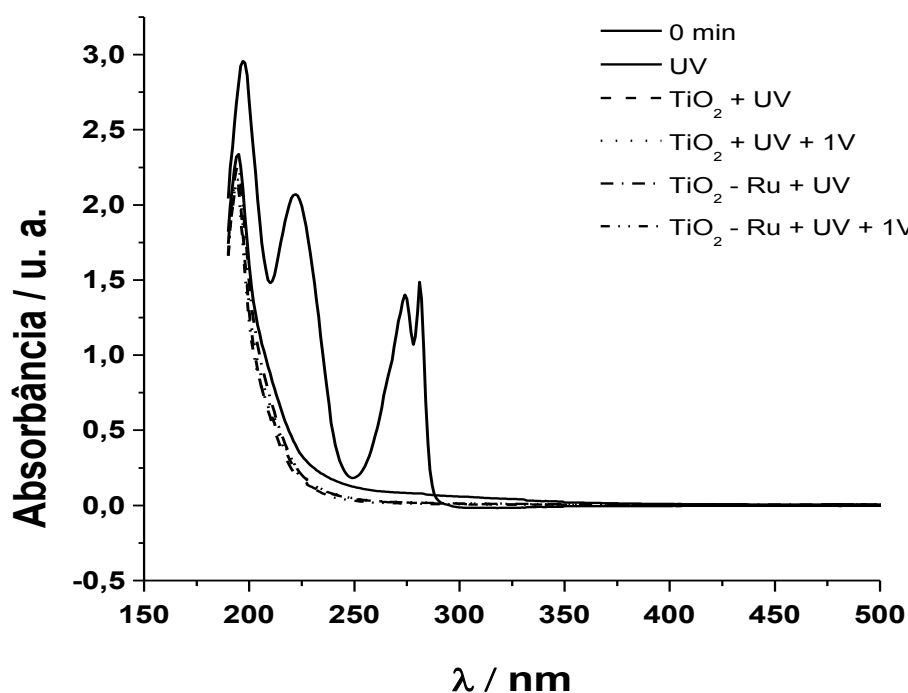


**Figura 4.17:** Gráfico da Absorbância Normalizada em  $\lambda = 276$  nm durante os três tipos de tratamentos (fotólise, fotocatalise e fotoeletrocatalise) investigados para a degradação do carbendazim. Concentração inicial do carbendazim:  $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$ . Solução:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3,0. Volume da solução: 40 mL. Irradiação UV de 80W.

Um estudo de degradação deste fungicida realizado por Saien & Khezrianjoo (2008), empregando uma concentração de carbendazim de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{TiO}_2$  em suspensão, verificou a presença de uma banda de absorbância no comprimento de onda de 282 nm, característico da presença de anel aromático, que, após irradiação, decrescia com o passar do tempo indicando um ataque do anel aromático pelo radical hidroxila formado, desaparecendo depois de um tempo. Na observação dos autores, a concentração do  $\text{TiO}_2$  em suspensão teve participação nesse processo, porém, o aumento da concentração do  $\text{TiO}_2$  não interferiu na eficiência da degradação, mas sim na velocidade da reação.

No caso dos tratamentos avaliados neste trabalho o desaparecimento da banda de absorbância no comprimento de onda de 281 nm também foi observado, como mostra a Figura 4.18. No entanto, análises de carbono orgânico total demonstraram que uma degradação efetiva ocorreu somente no processo fotoeletrocatalítico na presença do semiconductor de  $\text{TiO}_2$  modificado

com Ru, com uma redução de 56% na carga orgânica após quatro horas de tratamento.



**Figura 4.18:** Comparação da queda da absorbância do comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 281 nm em relação ao tempo inicial. Concentração inicial do carbendazim:  $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$ . Solução:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3,0. Volume da solução: 40 mL. Irradiação UV de 80W.

A Tabela 4 mostra os resultados da análise de COT realizados após o término de cada ensaio, evidenciando diferenças entre os processos. A análise consiste em calcular a quantidade de carbono orgânico total presente na solução.

**Tabela 4** – Redução da porcentagem de redução de COT após 4 horas de tratamento.

Tipo de Tratamento	% de redução do COT após 240 minutos
<b>Fotólise</b>	10%
<b><math>\text{TiO}_2</math> + UV (Fotocatálise Heterogênea)</b>	13%
<b><math>\text{TiO}_2</math> + UV + 1V (Fotoeletrocatalise)</b>	28%
<b><math>\text{TiO}_2</math> - Ru + UV (Fotocatálise Heterogênea)</b>	39%
<b><math>\text{TiO}_2</math> - Ru + UV + 1V (Fotoeletrocatalise)</b>	56%

Embora os resultados obtidos nesse trabalho tenham demonstrado que a fotoeletrocatalise é eficiente na degradação do carbendazim eles podem ser melhorados alterando o valor do pH da solução de trabalho. Segundo estudos realizados por Saien & Khezrianjoo (2008), o pH o tem efeito na degradação do carbendazim, uma vez que os produtos protonados são mais estáveis do que a molécula principal, resultando numa menor taxa de degradação em pH 3 e 4.

Taxas de mineralização em torno de 85% foram alcançadas por Kaur, Toor & Wanchoo (2014) trabalhando com  $\text{TiO}_2$  na forma P25 e peróxido de hidrogênio em pH 6,5. Neste estudo, a concentração de carbendazim foi monitorada por HPLC, e os produtos de degradação evidenciaram dois sítios de reação de radicais hidroxila : o anel aromático e os átomos de hidrogênio do grupo metoxi, propondo dois caminhos: A) adição de radicais  $\text{OH}^\cdot$  na dupla ligação do anel aromático, formando um auto radical e B) Abstração de um hidrogênio do grupo metila pelos radicais hidroxila, formando um radical alquila. As reações envolvendo o radical hidroxila foi responsável por 40% do desaparecimento do carbendazim.

## 5. Conclusões

Os resultados indicaram que os nanotubos de  $\text{TiO}_2$  modificados com Ru apresentaram alta atividade fotocatalítica quando comparado ao  $\text{TiO}_2$  sem a decoração. O incremento da atividade provido pela decoração com Ru é atribuído ao aumento da absorção óptica na heteroestrutura nanoescalar do  $\text{TiO}_2$  anatase – Ru e a redução da taxa de recombinação do par elétron-lacuna. Considerando que o nível de Fermi do Ru é menor que a energia da banda de condução da fase anatase do  $\text{TiO}_2$  uma possível migração de cargas ocorre da banda de condução do  $\text{TiO}_2$  para a partícula metálica, evitando a recombinação das cargas fotogeradas.

O processo de modificação dos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  empregando a técnica de eletrodeposição à potencial constante demonstrou que a deposição do Ru sobre  $\text{TiO}_2$  ocorre em duas etapas, com troca inicial de dois elétrons, formando  $(\text{RuOH})_{\text{ads}}$ , e subsequente troca de mais um elétron, resultando no depósito de Ru metálico.

Uma redução substancial da energia de *band gap*, de 3,11 eV do  $\text{TiO}_2$  para 1,87 para nanotubos decorados com Ru foi observado quando feita a deposição de Ru a -0,100 V vs. Ag/AgCl por 30 minutos. A fotoatividade aumentou com a quantidade de Ru até atingir  $4 \cdot 10^{-3}$  % at., decrescendo logo em seguida. Análises de DRX demonstraram a presença de Ru metálico após o processo de modificação do  $\text{TiO}_2$ .

Nos experimentos de remoção do fungicida carbendazim, o  $\text{TiO}_2$  anatase – Ru demonstrou ser mais fotoativo que o  $\text{TiO}_2$  não modificado, apresentando uma redução da carga orgânica de 28% e de 56% nos processos fotocatalítico e fotoeletrocatalítico, respectivamente, após quatro horas de tratamento, sob radiação UV de 80W e potencial externo de 1V.

## 6. Considerações Finais

Dando continuidade a este estudo, sugere-se para trabalhos futuros a investigação da vida útil do eletrodo, para ter uma idéia de quantas vezes ele pode ser reutilizado na degradação de efluentes orgânicos; a identificação de subprodutos formados durante o processo de degradação do carbendazim, empregando sensores eletroquímicos, como o eletrodo de Diamante dopado com Boro, ou a técnica de CLAE, visando assim elucidar a rota de degradação deste fungicida durante os ensaios de fotoeletrocatalise e fotocatalise; a realização de ensaio de degradação do carbendazim com luz visível; a investigação da influência do pH próximo ao neutro nos ensaios de degradação do carbendazim, uma vez que estudos usando essa faixa de pH obtiveram bons resultados de redução do COT; e a realização dos teste de degradação empregando a fórmula comercial do carbendazim, para verificar se o eletrodo produzido tem o mesmo desempenho.



## 7. Referências

- [ABRASCO]. Associação Brasileira de Saúde Coletiva. Disponível em: <  
<http://www.advivo.com.br/blog/luisnassif/brasil-e-o-maior-consumidor-de-pesticidas-agricolas-diz-ong>>. Acesso em: 09/11/2012
- AN, L. P.; GAO, X. P.; LI, G. R.; YAN, T. Y.; ZHU, H. Y.; SHEN, P. W. Electrochemical lithium storage of titania nanotubes modified with NiO nanoparticles *Electrochim. Acta* 2008, 53, 4573–4579.
- AGROW. Agrow's Top 20, Edition – DS 258.  
[http://www.agrow.com/reports/agrowtop\\_20\\_2007\\_chapter1.shtml](http://www.agrow.com/reports/agrowtop_20_2007_chapter1.shtml). 2007
- ARCHIBALD, F., & Roy-Arcand, L. The use of ozone to decolorize residual direct paper dyes in kraft paper machine whitewater. *Ozone Sci. Eng.*, 19 (6), pp. 549 – 565.1997
- BENOIT, A.; PARAMAVISAM, I.; NAH, Y.C.; ROY, P.; SCHMUKI, P. Decoration of TiO<sub>2</sub> nanotube layers with WO<sub>3</sub> nanocrystals for high-electrochromic activity. *Electrochemistry Communications* 11. p.728-732. 2009
- BERGER, S.; HAHN, R.; ROY, P.; SCHMUCKI, P. Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes: Factors affecting their morphology and properties. *Physica status solidi (b)* 247. N.10. p.2424-2435. 2010
- BIANCHI, I.; GUERRINI, S.; TRASATTI, S. Eletrocatalytic activation of Ni for H<sub>2</sub> evolution by spontaneous deposition of Ru. *Chemical Physics* 319. P.192-199. 2005
- CAO, H.; LU, D.; LIN, J.; YE, Q.; WU, J.; ZHENG, G. Novel Sb-doped ruthenium oxide electrode with ordered nanotube structure and its electrocatalytic activity toward chlorine evolution. *Electrochimica Acta* 91 (2013) 234– 239
- CAMMAROTA, M. C., & SANT'ANNA, G. L. Decolorization of kraft bleach plant E<sub>1</sub> stage effluent in a fungal bioreactor. *Environ. Technol.*, 13, pp. 65 – 69.1992
- [COGERH]. COMPANHIA DE GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS. Plano de Gestão Participativa dos Aquíferos da Bacia Potiguar. Estado do Ceará. Fortaleza, 2009.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Seminários. Disponível em: [http://www.embrapa.br/kw\\_storage/keyword.2007-06-04.8753415183/keyword\\_context\\_view](http://www.embrapa.br/kw_storage/keyword.2007-06-04.8753415183/keyword_context_view).  
Sistemas de Produção, 2 - 2ª edição  
ISSN 1807-0027 Versão Eletrônica Ago/2010 Acesso em: 19/10/2012
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Seminários. Disponível em: <https://www.embrapa.br/> Acesso em: 19/10/2015
- Environmental Protection Agency [EPA]. Disponível em:  
[http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/chemicals/carbendazim\\_ra.pdf](http://www.epa.gov/pesticides/factsheets/chemicals/carbendazim_ra.pdf) . Acesso em:  
30/09/2015
- FEIL, A. F.; MIGOWSKI, P.; SCHEFFER, F. R.; PIEROZAN, M. D.; CORSETTI, R. R.; RODRIGUES, M.; PEZZI, R. P.; MACHADO, G.; AMARAL, L.; TEIXEIRA, S. R.; WEIBEL, D. E.; DUPONT, J. Growth of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with simultaneous Au nanoparticles Impregnation: Photocatalysts for Hydrogen Production. *J. Bras. Chem.* V.21. n.7. p.1359-1365. 2010
- Food Safety Brasil. Disponível em: <http://foodsafetybrazil.org/o-pesticida-carbendazim-no-suco-de-laranja/> Acesso em: 28/09/2015

FOLHA DE SÃO PAULO. Estudo revela contaminação na água do rio Pardo, em SP. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/907799-estudo-revela-contaminacao-na-agua-do-rio-pardo-em-sp.shtml>. Acesso em: 20/11/2012

FRANÇA, R.F.; de OLIVEIRA, H. P. M.; PEDROSA, V.A.; CODOGNOTO, L. Electroanalytical determination of carbendazim and fenamiphos in natural waters using using a Diamond electrode. *Diamond and Related Materials* v.27-28 p.54-59. 2012

FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L.T.; DURAN, N.; ZAMORA, P.P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química nova*: 2000

Gomez, C. E.; Garcia, J. R. V.; Antonio, J. A. T.; Jacome, M. A.C.; Chavez, C. A. J. *Alloys Compd.* 2009, 431, 60–69.

GRIMM, J., BESSARABOV, D., & SANDERSON, R. Review of electro-assisted methods for water purification. *Desalination* , 115 (3), pp. 285 - 294.1998

GRIMES, C.A.; MOR, G.K.; VARGHESE, O.K.; PAULOSE, M.; SHANKAR, K. A review on highly ordered, vertically oriented TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: Fabrication, material properties and solar energy applications. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 p. 2011–2075. 2006

HE, B.L.; DONG, B.; LI, H.L. Preparation and electrochemical properties of Ag-modified TiO<sub>2</sub> nanotube anode material for lithium-ion battery. *Electrochemistry communications*. V. 9 Issue 3. P.425-430. 2007

HIRVONEN, A., TUHKANEN, T., & KALLIOKOSKI, P. Treatment of TCE and PCE contaminated groundwater using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation process. *Wat. Sci. Tech.* , 33, pp. 67 - 73.1996

KAUR, T.; TOOR, A.P.; WANCHOO, R.K. Parametric study on degradation of fungicide carbendazim in dilute aqueous solution using nano TiO<sub>2</sub> *Desalination and water treatment*. v.54. 2014

KHAN, M. A.; YANG, O.-B; HAN, D.H.. Enhanced photoresponse towards visible light in Ru doped titania nanotube *Catal. Today* 2009, 146, 177–182

KUKOVECZ, A.; HODOS, M.; KONYA, Z.; KIRICSI, I. Complex-assisted one-step synthesis of ion-exchangeable titanate nanotubes decorated with CdS nanoparticles. *Chemical Physics Letters*. V.411 Issues 4-6 P.445-449. 2005

LI, H.; ZHOU, J.; ZHANG, X.; ZHOU, K.; QU, S.; WANG, J.; LU, X.; WENG, J.; FENG, B. Constructing stable NiO/N-doped TiO<sub>2</sub> nanotubes photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity. *J Mater Sci*. 2015

LIANG, Y.Q.; CUI, Z.D.; ZHU, S.L.; YANG, X.J. Formation and characterization of iron oxide nanoparticles loaded on self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Electrochimica Acta*. 2010.

LIN, S., & GUROL, M. D. Heterogeneous catalytic oxidation of organic compounds by hydrogen peroxide. *Wat. Sci. Tech.* , 34, pp. 57 - 64. 1996

LÓPEZ, R., GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub>: a comparative study. *Sol-Gel Sci Technol*. 2012

LUCAS, F.W.de S., LIMA, A.R.F., MASCARO, L.H. Glycerol as additive in copper indium gallium diselenide electrodeposition: morphological, structural and electronic effects. *RSC Adv*. 2015

- LUIZ, A., NEVES, M., & NYNA, J.; Implicações Potenciais na Qualidade das Águas Subterrâneas das Atividades Agrícolas da Região Metropolitana de Campinas. EMBRAPA. EMBRAPA. 2004
- MACAK, J.M.; BARCZUK, P. J.; TSUCHIYA, H.; NOWAKOWSKA, H.; GHICOV, A.; CHOJAK, M.; BAUER, S.; VIRTANEN, S.; KULESZA, P. J.; SCHMUKI, P. Self-organized nanotubular TiO<sub>2</sub> matrix as support for dispersed Pt/Ru nanoparticles: Enhancement of the electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochemistry Communications* 7. p.1417-1422. 2005
- MAHMOUD, A.; FREIRE, R. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. *Química nova*: 2006
- MARINHO, A.M.C.P. Contextos e contornos de risco da modernização agrícola em municípios do Baixo Jaguaribe-CE: o espelho do (des)envolvimento e seus reflexos na saúde, trabalho e ambiente. Tese de Doutorado Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/6/6135/tde-08112010-100604/pt-br.php>. Acesso em: 21/11/2012
- MASTEN, S. J., & DAVIS, S. H. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* , 28, pp. 180A - 185A.1994
- MAZELLIER, P.; LEROY, E.; DeLAAT, J.; LEGUBE, P. Degradation of carbendazim by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> investigated by kinetic modelling. *Environmental Chemistry Letters*. v.1 p.68-72. 2003
- MAZELLIER, P.; LEROY, E.; LEGUBE, P. Photochemical behavior of the fungicide carbendazim in dilute aqueous solution. v.153 p.221-227. 2002
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA [MAPA]. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas>. Acesso em: 07/11/2012
- MINISTÉRIO DA SAUDE. Disponível em: <http://dtr2001.saude.gov.br/sas/PORTARIAS/Port2004/GM/GM-518.htm>. Acesso em: 20/11/2012
- NISHIJIMA, K.; FUKAHORI, T.; MURAKAMI, N.; KAMAI, T-A; TSUBOTA, T.; OHNO, T. Development of a titania nanotube (TNT) loaded site-selectively with Pt nanoparticles and their photocatalytic activities. *Applied Catalysis A*. v.337 Issue1. P.105-109. 2008
- Nortox. Disponível em: <<http://www.nortox.com.br/detprod.php?id=33>>. Acesso em 28/02/2014  
NORTOX S/A, FISPQ nº40/2008. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos: Carbendazim NORTOX, Revisão 02, 20 de fevereiro de 2014.
- NOWAK, M., KAUCH, B., SZPERLICH, P. Determination of energy bandgap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. 2009
- OHKO, Y.; TATSUMA, T.; FUJI, T.; NAOI, K.; NIWA, C.; KUBOTA, Y.; FUJISHIMA, A. Multicolour photochromism of TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles. *Nature Materials*.v.2. p.29-31. 2003
- OLIVEIRA, J.S.S., SILVEIRA, L.G. Utilização de dióxido de titânio em processos fotocatalíticos para degradação de halofenóis. *Vivências*. V.7. n.12. p.91 – 104. 2011
- PARAMAVISAM, I.; MACAK, J. M.; GHICOV, A.; SCHMUKI, P. Enhanced photochromism of Ag loaded self-organized TiO<sub>2</sub> nanotube layers. *Chemical Physics Letters* 445. p. 233-237. 2007
- PARAMAVISAM, I.; MACAK, J. M.; SCHMUKI, P. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles. *Electrochemistry Communications* 10. P.71-75. 2008

- PEARSON, A.; ZHENG, H.; KALANTAR-ZADEH, K. BHARGAVA, S.H.; BANSAL, V. Decoration of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Using Polyoxometalate as a UV-Switchable Reducing Agent for Enhanced Visible and Solar Light Photocatalysis. American Chemical Society. 2012
- POURREZA, N.; RASTEGARZADEH, S.; LARKI, A. Simultaneous preconcentration of Cd (II), Cu (II) and Pb (II) on nano-TiO<sub>2</sub> modified with 2-mercaptobenzothiazole prior to flame atomic absorption spectrometric determination. Journal of Industrial and Engineering Chemistry.v.20. p.2680-2686. 2014
- PHILIPS-INVERNIZZI; B., DUPONT, D. Bibliographical review for reflectance of diffusing media. Opt. Eng. V. 40. N. 6. 2001
- PLETCHER, D. A first course in electrode Process. Capítulo 2. Ed. The electrochemical consultancy. 1991.
- RADECKA, M., REKAS, M., TRENCZEK-ZAJAC, A., ZAKRZEWSKA, K. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO<sub>2</sub> photoanodes in water photolysis. Journal of Power Sources. 2008
- RAJESHWAR, K., & IBAÑEZ, J. Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement. *Environmental Electrochemistry*. Academic Press.1997
- RAJESWARI, R.; KANMANI, S. TiO<sub>2</sub> – based heterogeneous photocatalytic treatment combined with ozonation for carbendazim degradation. Journal of environmental health Science & Engeneering. v.6. p.61-66. 2009
- REGONINI, D.; BOWEN, C.R.; JAROENWORALUCK, A.; STEVENS, R. A review of growth, mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO<sub>2</sub> nanotubes. Materials Science and Engineering: R: Reports.v.74 p.377-406. 2013
- RIBEIRO, A.C.A.; DORES, E.F.G.C.; AMORIM, R.S.S.; LOURENCETTI, C. Resíduos de pesticidas em águas superficiais da área de nascente do Rio São Lourenço – MT: Validação de método por extração em fase sólida e cromatografia líquida. Quim Nova.v.36. n.2. p.284-290. 2013
- SAIEN, J.; KHEZRIANJOO, S. Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO<sub>2</sub> process: Optimization, kinetics and toxicity studies. Journal of hazardeous materials.v.157. p.269-276. 2008
- SCHMUKI, P.; NAH, Y.C.; GHICOV, A.; KIM, D.; BERGER, S. TiO<sub>2</sub> – WO<sub>3</sub> composite nanotubes by alloy anodization: Growth and Enhanced Electrochromic Properties. J. Am. Chem Soc.v.130vp.16154-16155. 2008.
- SILVA, R.C.; BARROS, K.A.; PAVÃO, A.C. Carcinogenicidade do Carbendazim e seus metabólitos. Quim. Nova. Vol. 37, No. 8, 1329-1334, 2014
- SHEN, Y., KU, Y., & LEE, K. The effect of light absorbance on the decomposition of chlorophenols by ultraviolet radiation and u.v./H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. Wat. Res. , 29, pp. 907 - 914.1995
- SONGUELE, J. B., DIAW, M., & SOCK, O. J. *Soc. Ouest-Afr. Chim.* , 2 (4), pp. 107 - 118.1997
- STRBAC, S.; MAGNUSSEN, O. M. & BEHM, R. J. Nanoscale pattern formation during eletrodeposition: Ru on reconstructed Au (111). Physical Review Letters, 1999
- Susana Garcia. Disponível em: [http://www.bvsde.paho.org/cursode/p/modulos/modulo\\_1.7.pdf](http://www.bvsde.paho.org/cursode/p/modulos/modulo_1.7.pdf). Acesso em: 28/04/2014

TERRA, F. H. B. A. Indústria de Agrotóxicos no Brasil. 156f. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Desenvolvimento Econômico da Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2008

Tchobanoglous, G., & Burton, F. L. Advanced wastewater treatment *Wastewater Engineering*. McGraw-Hill. 1991

THOMAS, D.H.; LOPEZ-AVILA, V.; BETOWSKI, L.D.; VAN EMON, J. Determination of carbendazim in water by high-performance imuniaffinity chromatography on-line with high-performance liquid chromatography with diode-array or mass spectrometry detection. Journal of Chromatography.v.724. p.207-217. 1995

TSUCHIYA, H.; TOKUOKA, N.; HONDA, S.; SHINKAI, Y.; SHIMIZU, Y.; FUJIMOTO, S. TiO<sub>2</sub> nanotube layers with metallic nanoparticles. J. Phys.: Conf. Ser. 165 012037. 2009

VARGHESE, O.K; WANG, W.; PAULOSE, M.; GRIMES, C.A.; WANG, Q.; DICKEY, E.C. A study on the growth and structure of titania nanotubes. Journal of Materials reserach.v.19. p.417-422. 2002

VINODGOPAL, K., PELLER, J., MAKOGON, O., & KAMAT, P . Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, remazol black B *Wat. Res.* , 32 (2), pp. 3646 - 3650. 1998

YIN, Y.; TAN, X.; HOU, F.; ZHAO, F. Efficient synthesis of titania nanotubes and enhanced photoresponse of Pt decorated TiO<sub>2</sub> for water splitting. Frontiers of Chemical Engineering in China. V.3. Issue3 p.298-304. 2009

ZHANG, Z.; YUAN, Y.; LIANG, L.; CHENG, Y.; SHI, G.; JIN, L. Preparation and photoelectrocatalytic activity of ZnO nanorods embedded in highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrode for azo dye degradation. Journal of Hazardous materials. 2008.

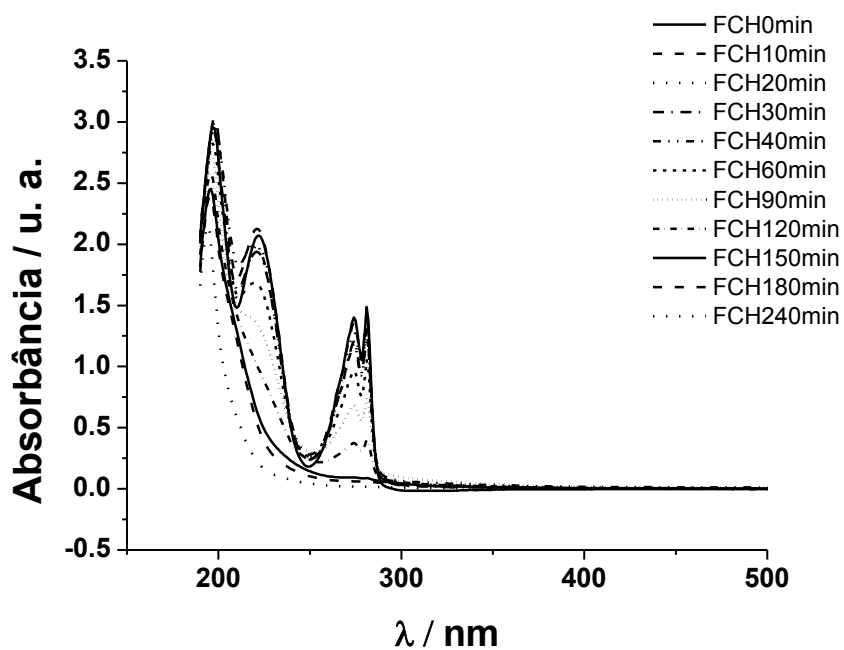
ZHONG, J.; XIANG, W.; CAI, Q.; LIANG, X. Synthesis, characterization and optical properties of flower-like Cu<sub>3</sub>BiS<sub>3</sub> nanorods. Materials Letters.v.70. p.63-66. 2015,

ZHOU, X.; NGUYEN, N.T.; OZKAN, S.; SCHMUKI, P. Anodic TiO<sub>2</sub> nanotube layers: Why does self-organized growth occur – A mini review. Electrochemistry Communications.v.46.p.157-162. 2014.

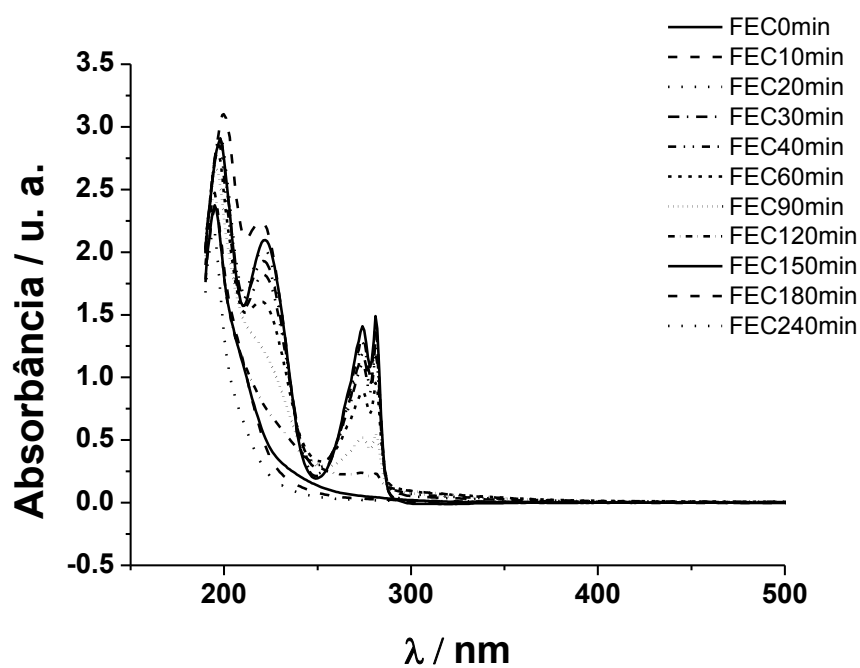


**Apêndice B** - Espectros nos diferentes tempos de amostragem durante o ensaio de Fotocatálise (A) e Fotoeletrocatalise (B) empregando o eletrodo de  $\text{TiO}_2$ . Concentração inicial do carbendazim:  $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$ . Solução:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3,0. Volume da solução: 40 mL. Irradiação UV de 80W. Potencial externo: 1V.

A)

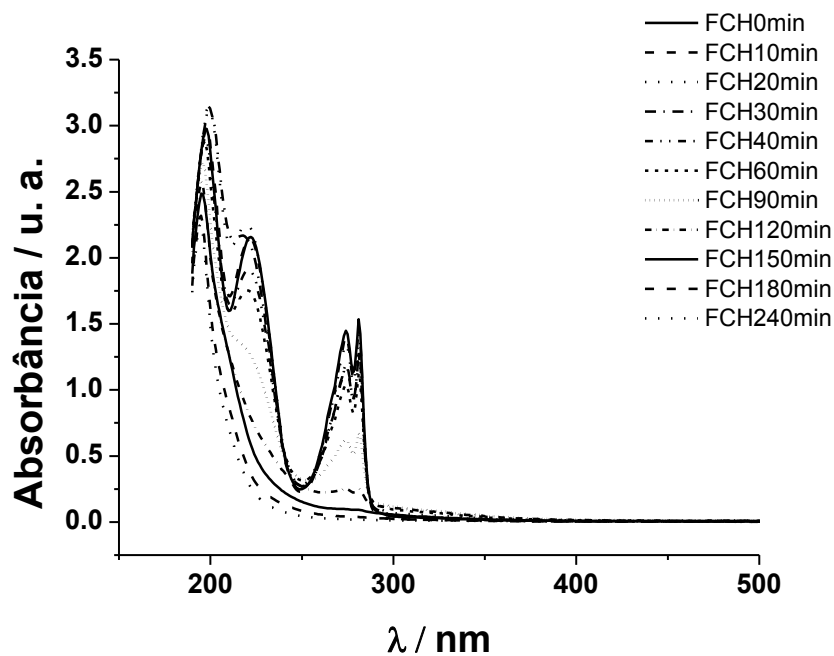


B)



**Apêndice C** - Espectros nos diferentes tempos de amostragem durante o ensaio de Fotocatálise (A) e Fotoeletrocatalise (B) empregando o eletrodo de  $\text{TiO}_2$  modificado com Ru. Concentração inicial do carbendazim:  $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$ . Solução:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 3,0. Volume da solução: 40 mL. Irradiação UV de 80W. Potencial externo: 1V

A)



B)

